



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Ein Beitrag zur Benetzbarkeit rauer und poröser Festkörperoberflächen

Jung, Ulrich
(1992)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00013551>

License:



CC-BY 4.0 International - Creative Commons, Attribution

Publication type: Book

Division: 16 Department of Mechanical Engineering
16 Department of Mechanical Engineering

Original source: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/13551>

Ein Beitrag zur Benetzbarkeit rauh und poröser Festkörperoberflächen

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Hochschule Darmstadt
zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ulrich Jung
aus Limburg

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Chr. Hars
Mitberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. G. R. Joppien
Tag der Einreichung: 1.10.91
Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.92

Darmstadt 1992

D 17

Für meine Eltern

III

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren der Technischen Hochschule Darmstadt in den Jahren 1988 - 1991.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Chr. Hars, dem Leiter dieses Instituts, danke ich ganz besonders für sein Vertrauen und seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat, der wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. G. R. Joppien danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates und das entgegengebrachte Interesse.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes, die mir beim Zustandekommen dieser Arbeit tatkräftige Unterstützung gewährt haben.

Gedankt sei auch der Forschungsgesellschaft Druckmaschinen e. V. (FGD) und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) für die finanzielle Förderung der Untersuchungen. Dank gebührt ebenfalls den Mitgliedsfirmen der Forschungsgesellschaft Druckmaschinen e. V. für ihre Unterstützung durch Sachspenden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die
vorliegende Arbeit - abgesehen von den
ausdrücklich genannten Hilfen - selbstständig
verfaßt habe

Ulrich F

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Liste der verwendeten Formelzeichen	VII
1. Einleitung	1
2. Stand der bisherigen Forschung	4
3. Thermodynamische Beschreibung von Grenzflächen	11
4. Modellrechnungen	16
4.1 Das Modell der senkrechten Platte	16
4.2 Einfache Benetzung an rauen Oberflächen	25
4.2.1 Freie Energie an einer Modelloberfläche	25
4.2.2 Ausschließende Geometriebedingungen	34
4.2.3 Metastabile Zustände und Energiebarrieren	37
4.2.4 Ein erweitertes Rauigkeitsmodell	44
4.2.5 Diskussion der einfachen Benetzung an einer Modelloberfläche	51
4.3 Randwinkelberechnung an idealisiert rauen Oberflächen für Mischbenetzung	59
4.3.1 Das Eindringverhalten einer Flüssigkeit an einer einzelnen Pore	60
4.3.2 Freie Energie als Funktion des makroskopischen Randwinkels bei teilweiser Benetzung	70
4.3.3 Metastabile Zustände und Energiebarrieren bei Mischbenetzung	79
4.3.3.1 Der Gleichgewichtswinkel bei Mischbenetzung	79
4.3.3.2 Lage und Stabilität der lokalen Minima bei Mischbenetzungen	87
5. Vergleich der theoretischen Erkenntnisse mit experimentellen Randwinkeldaten und Diskussion	94

6.	Zusammenfassung	109
7.	Literaturverzeichnis	113
8.	Lebenslauf	115

Liste der verwendeten Formelzeichen

a	LAPLACEsche Länge	[m]
A	Ideal glatte Festkörpereinheitenfläche	[m ²]
A'	Wahre Festkörpereinheitenfläche	[m ²]
A_{lg}	Grenzfläche flüssig-gasförmig	[m ²]
A_p	Porenfläche	[m ²]
A_{p1}	Fläche der großen Pore	[m ²]
A_{p2}	Fläche der kleinen Pore	[m ²]
A_s	Grenzfläche eines Zweiphasensystems	[m ²]
A_{sp}	Fläche der Festkörperspitze	[m ²]
B_y	Längeneinheit in y-Richtung	[m]
Ca	Kapillarzahl	
C_1	Konstante	
ds	infinitesimal kleiner Ausschnitt der Flüssigkeitskontur	[m]
ΔE_p	potentielle Energie einer mit Flüssigkeit gefüllten Pore	[J/m]
F	Freie Energie	[J]
ΔF	Änderung der freien Energie bezogen auf eine Längeneinheit in y-Richtung	[J/m]
ΔF_1	Änderung der freien Energie pro Längeneinheit bei Umwandlung eines Flächenstückes von fest-gasförmig in fest-flüssig	[J/m]
ΔF_2	Änderung der freien Energie pro Längeneinheit bei Erzeugung eines Flächenstückes flüssig-gasförmig	[J/m]
ΔF_3	Potentielle Energie pro Längeneinheit im Schwerfeld der Flüssigkeitskontur bezogen auf den Referenzzustand	[J/m]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h_p	Schwerpunktshöhe eines Porenvolumens	[m]
h_{p1}, h_{p2}	Schwerpunktshöhen der kleinen und großen Pore	[m]

VIII

h_{sp}	Schwerpunktshöhe einer Festkörperspitze	[m]
H	Mittlere Krümmung einer freien Oberfläche	[m]
Δl	Längenänderung	[m]
l	Periodenlänge	[m]
k, m, n	ganze Zahlen	
N_{α}^i	Anzahl der Moleküle der Spezies i in der Phase α	
p	Gleichgewichtsdruck	[N/m ²]
Δp_k	Krümmungsdruck	[N/m ²]
Δp_h	hydrostatischer Druck	[N/m ²]
r	Rauhigkeitsfaktor	
R_1, R_2	Hauptkrümmungsradien einer freien Oberfläche	[m]
S	Entropie	[J/K]
u_0	Geschwindigkeit der Dreiphasenkontaktlinie	[m/s ²]
U	Innere Energie	[J]
W	Äußere Arbeit	[Nm]
x_i, z_i	Schnittpunktskoordinaten einer internen Oberfläche	[m]
x_1, z_1	Schnittpunktskoordinaten der Dreiphasenkontaktlinie	[m]
x_i, z_i	Schnittpunktskoordinaten einer internen Oberfläche am Zwischenminimum	[m]
x_{si}	i -te Nullstelle der Funktion $\zeta(x)$	[m]
x_t, z_t	Koordinaten des tiefsten Punktes in der Einzelpore	[m]
\hat{z}	Festkörperoberflächenfunktion des einfach sinusförmigen Modells	[m]
\hat{z}_d	Festkörperoberflächenfunktion des erweiterten Modells	[m]
z_{max}	Scheitelwert der Festkörperoberfläche	[m]
z_0	Rauhigkeitsamplitude	[m]
α	Steigungswinkel der Festkörperoberfläche	[°]
α_{max}	Maximaler Flankenwinkel des Festkörpers	[°]
ϕ	Steigungswinkel der Flüssigkeitskontur	[°]

ϕ_1	Steigungswinkel der Flüssigkeitskontur an der Dreiphasenkontaktlinie	[°]
Φ_i	Steigungswinkel der internen Flüssigkeitsoberfläche	[°]
γ_l	Flüssigkeitsoberflächenspannung	[N/m]
γ_{sl}	Grenzflächenspannung fest-flüssig	[J/m ²]
γ_{sg}	Grenzflächenspannung fest-gasförmig	[J/m ²]
η	Dynamische Viskosität	[kg/m s]
θ	Randwinkel	[°]
θ_a	Vorrückwinkel	[°]
θ_c	CASSIE-Winkel	[°]
θ_e	Gleichgewichtsrandwinkel	[°]
θ_m	Makroskopischer Randwinkel	[°]
θ_r	Rückzugswinkel	[°]
θ_w	WENZEL-Winkel	[°]
θ_y	YOUNG'scher-Winkel	[°]
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz	[kg/m ³]
ζ	Schnittpunktfunktion	[m]

Indices:

s	solid
l	liquid
g	gasförmig
p	auf Einzelpore bezogene Größe

Verwendete Abkürzungen und Begriffe:

Dreiphasen- kontaktlinie (DPK-Linie):	Gemeinsame Berührungslinie der festen, flüssigen und gasförmigen Phase
θ	Winkel zwischen der Tangente der Flüssigkeitskontur und der Tangente der Festkörperoberflächenfunktion an der DPK-Linie
θ_m	Makroskopisch beobachtbarer Randwinkel an der DPK-Linie
$\theta_{m,min}$	Makroskopischer Randwinkel, für den innerhalb einer Periodenlänge l ein Minimum der freien Energie F existiert: $\Delta F(\theta_{m,min}) < \Delta F(\theta_m) \text{ für alle}$ $\theta_m = 90^\circ - 2 \arcsin \frac{x_1}{a\sqrt{2}} \quad \text{und } \theta_{m,min} \neq \theta_m$ mit $n l \leq x_1 \leq (n+1) l$, n ganzzahlig
θ_{max}	Maximaler makroskopischer Randwinkel θ_m , für den innerhalb einer Periodenlänge l ein Minimum der freien Energie F existiert
θ_{min}	Minimaler makroskopischer Randwinkel θ_m , für den innerhalb einer Periodenlänge l ein Minimum der freien Energie F existiert
Einhüllende:	Die Einhüllende beschreibt den grundsätzlichen Verlauf der $\Delta F(\theta_m)$ -Kurve ohne Berücksichtigung der Form und Lage der lokalen Minima
Einfache Benetzung:	Benetzungszustände, für die ein vollständiges Eindringen der benetzenden Flüssigkeit in alle Poren unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus eintritt
Verbotener Bereich:	Bereich der Modellfestkörperoberfläche, für den

eine Berechnung der freien Energie ausgeschlossen wird

Zwischenminimum:	Lokales Minimum der freien Energie ΔF_p für eine Einzelpore zwischen tiefstem Punkt und Scheitelpunkt der Pore
Mischbenetzung:	Benetzungszustände, für die die benetzende Flüssigkeit nicht vollständig in die Poren unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus eindringt
Interner Anteil:	Anteil der Änderung der freien Energie ΔF für Mischbenetzungszustände, der durch die Gaseinschlüsse in den Festkörperporen verursacht wird.
Meniskusanteil:	Änderung der freien Energie ΔF für Mischbenetzungszustände ohne Berücksichtigung der Gaseinschlüsse in den Festkörperporen
Teilweise Mischbenetzung:	Benetzungszustände, für die die Flüssigkeit nur in eine der beiden Porenarten vollständig eindringt
Vollständige Mischbenetzung:	Benetzungszustände, für die die Flüssigkeit in beide Porenarten vollständig eindringt
Gestörter Zustand:	Lokales Minimum der freien Energie ΔF , dessen Energiebarrieren durch die verbotenen Bereiche reduziert sind

1. Einleitung

Das Benetzungsverhalten von Festkörpern spielt neben vielen anderen technischen Anwendungen in der Drucktechnik eine zentrale Rolle. Die Bedruckbarkeit eines Festkörpers setzt eine gute Benetzung durch die verwendete Farbe voraus. Unter Benetzung ist dabei das mehr oder weniger starke Haften einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers zu verstehen.

Im Offsetdruck oder auch Flachdruck besitzen Benetzungseigenschaften darüber hinaus eine noch weitergehende Bedeutung. Die Benetzungseigenschaft oder die Benetzbarkeit eines Festkörpers gegenüber einer Flüssigkeit ist dabei seine Neigung, mit der Flüssigkeit eine Grenzfläche auszubilden. Die bilddifferenzierende Wirkung im Offsetverfahren beruht auf den unterschiedlichen Benetzungseigenschaften zweier Festkörperarten, die in einer Ebene liegen und als druckende und nichtdruckende Schicht bezeichnet werden. Beide Festkörperarten werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften selektiv einerseits durch eine ölige, pastöse Druckfarbe und andererseits durch ein niedrigviskoses, wässriges Feuchtmittel benetzt. Die Kenntnis der Benetzbarkeit als Materialeigenschaft eines Festkörpers ist demnach für das Verständnis dieses Druckverfahrens sehr wichtig.

Die zentrale experimentelle Größe zur Charakterisierung der Benetzbarkeit von Festkörpern ist der Randwinkel θ , den eine Flüssigkeit im Kontakt mit dem Festkörper ausbildet. Je kleiner dieser Randwinkel ist, umso größer ist die Tendenz der Flüssigkeit, den Festkörper zu bedecken, d.h. umso besser ist die Benetzung durch diese Flüssigkeit. Umgekehrt zeigen Flüssigkeiten auf einem Festkörper bei schlechter Benetzung sehr hohe Randwinkelwerte. Allgemein ist der sich einstellende Randwinkel immer eine gemeinsame Eigenschaft der Zweimaterialpaarung Festkörper-Flüssigkeit. Im Falle zweier konkurrierender Flüssigkeiten bei der Benetzung eines Festkörpers ist der Randwinkel θ eine von drei Materialien bestimmte Größe.

Bis auf sehr wenige Ausnahmen zeigen alle realen Festkörperoberflächen im Kontakt mit Flüssigkeiten nicht nur einen möglichen Randwinkel, sondern einen ganzen Bereich von stabilen Randwinkeln. Dieses Phänomen wird in der Literatur als Randwinkelhysterese bezeichnet. Die Bezeichnung Hysterese

bezieht sich darauf, daß jeder gemessene Randwinkelwert von der vorherigen "Benetzungsgeschichte" der Flüssigkeit auf diesem Festkörper abhängig ist.

Die Reproduzierbarkeit eines gemessenen Randwinkelwertes ist aus diesem Grund bei der Beurteilung der Meßwerte vom Experimentator zu beachten. Besonders gut reproduzieren lassen sich die zwei Randwinkel, die den Bereich der meßbaren Winkel begrenzen. Man findet den größten Randwinkel für den Fall, daß die Flüssigkeitsfront vorrückt. Andererseits ergibt sich ein minimaler Winkel dann, wenn eben jene Flüssigkeitsfront sich wieder zurückzieht. Die beiden Winkel werden einerseits als Vorrückrandwinkel, andererseits als Rückzugsrandwinkel der Flüssigkeit auf dem benetzten Festkörper bezeichnet. Üblich ist die Kurzbezeichnung Vorrückwinkel bzw. Rückzugswinkel. Beide Randwinkel sind von der Geschwindigkeit abhängig, mit der sich die Flüssigkeitsfront bewegt.

Eine der Ursachen für Randwinkelhysterese sind, neben der Heterogenität einer Festkörperoberfläche, die geometrischen Abweichungen eines Festkörpers von einer ideal glatten Oberfläche. Das bedeutet, daß sich unabhängig von der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit der Rauigkeit oder Porosität des Festkörpers unterschiedliche Werte des Vorrück- und Rückzugswinkel ergeben.

In der vorliegenden Arbeit werden mit thermodynamischen Betrachtungen von statischen Benetzungszuständen die Randwinkelhystereseerscheinungen an einer rauhen Oberfläche in Abhängigkeit von Geometrieparametern untersucht. Berechnet werden dazu die Benetzungszustände an einer idealisiert rauhen Festkörperoberfläche, die senkrecht in ein Flüssigkeitsbad eintaucht. Der Benetzungsvorgang und die ihn beeinflussenden Materialeigenschaften des Festkörpers und der benetzenden Flüssigkeit können bei dieser Wahl der Anordnung durch Variation einzelner Parameter beschrieben werden.

Reale Festkörperoberflächen weisen im allgemeinen eine stochastische Verteilung der Rauigkeiten auf. Um zu einer erweiterten Kenntnis der Benetzung an diesen Oberflächen zu kommen, werden zwei unterschiedliche Modelloberflächen untersucht. Die zunächst behandelte Modelloberfläche setzt sich aus der periodischen Wiederholung einer einfach sinusförmigen Rauigkeitsform zusammen, während die Periode der zweiten Oberfläche durch Überlagerung einer Sinuswelle mit ihrer ersten Oberwelle entsteht. Die Änderung des

Benetzungsverhaltens beim Übergang von der einfachen zu der erweiterten Oberflächenstruktur erlaubt neue Aussagen über das zu erwartende Verhalten bei stochastischer Verteilung der Rauigkeiten.

Ein weiterer Schwerpunkt beschäftigt sich mit der Untersuchung des Verhaltens von extrem aufgerauhten Oberflächen, denen ein poröser Charakter zuzuschreiben ist. In diesen Fällen ergibt sich die Möglichkeit, daß es im Kontakt mit schlecht benetzenden Flüssigkeiten zu stabilen Einschlüssen der umgebenden Gasphase in den Poren kommt. Die Voraussetzungen, unter denen es zu solchen Einschlüssen an einer einzelnen Pore kommt, werden untersucht und die daraus entstehende Randwinkelhysterese unter Berücksichtigung der Gaseinschlüsse berechnet.

Die rechnerisch gewonnenen Randwinkelwerte werden abschließend mit experimentell ermittelten Randwinkeldaten verglichen und diskutiert.

2. Stand der bisherigen Forschung

Die modelltheoretischen Beschreibungen von Benetzungsvorgängen durch YOUNG /1/, LAPLACE /2/ und DUPRÉ /3/ sind Grundlage fast aller wissenschaftlichen Arbeiten, die sich um ein erweitertes Verständnis der möglichen Wechselwirkungen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Phasen und der sie beeinflussenden Parameter bemühen.

Im allgemeinen Falle der Benetzung eines Festkörpers durch zwei fluide Phasen bildet sich in Abhängigkeit der äußeren Geometrie eine Dreiphasenkontaktlinie aus. Diese kann im Falle eines auf einem ebenen Festkörper ruhenden Tropfens durch eine in der Ebene der Festkörperoberfläche liegende Kreislinie beschrieben werden.

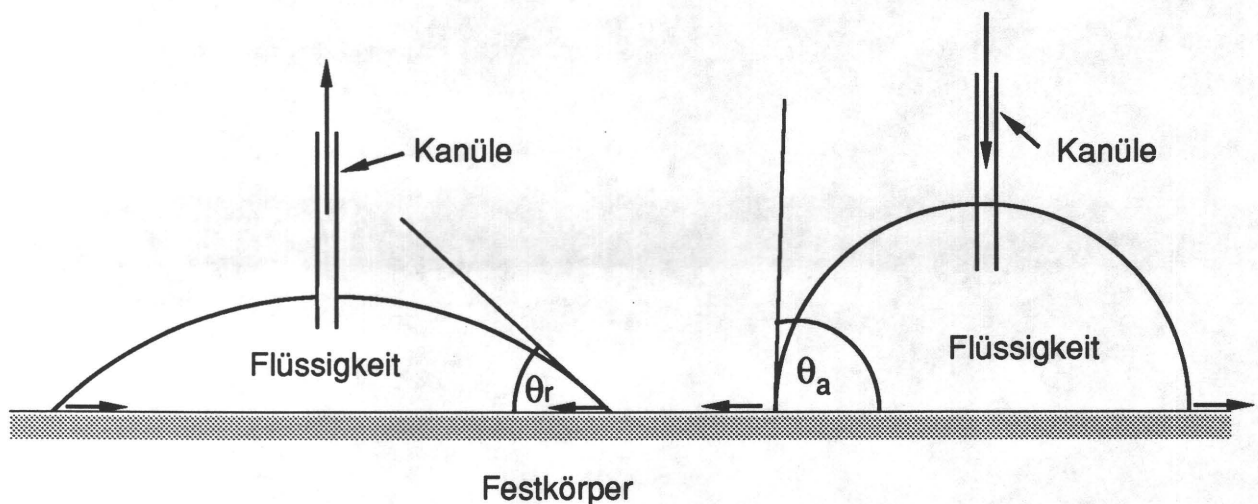


Abb. 2.1: Ruhender Tropfen auf einer Festkörperoberfläche

Abb. 2.1 zeigt zwei ruhende Tropfen auf einer Festkörperoberfläche. Längs der Dreiphasenkontaktlinie (im weiteren DPK-Linie) bildet sich der Winkel θ zwischen der Tangente der Flüssigkeitskontur an der DPK-Linie und der Ebene der Festkörperoberfläche aus. Dieser Winkel wird als Randwinkel, seltener auch als Kontaktwinkel bezeichnet. Er stellt die wichtigste experimentell zu bestimmende Meßgröße zur Charakterisierung der Benetzbarkeit eines Festkörpers dar. Das linke Teilbild aus Abb. 2.1 zeigt einen Rückzugswinkel θ_r , das rechte Teilbild einen Vorrückwinkel θ_a , die sich durch Flüssigkeitsentnahme bzw. Flüssigkeitszugabe mit Hilfe einer Kanüle an

einem ruhenden Tropfen realisieren lassen. Die exakte Bestimmung des Randwinkels wird mit Hilfe von lichtoptischen Mikroskopen durchgeführt.

Der sich an der Dreiphasenkontaktlinie ausbildende Randwinkel ist von der Dynamik des Benetzungsvorganges abhängig. Wegen der dynamischen Abhängigkeit lassen sich Benetzungsvorgänge allgemein in drei Bereiche unterteilen, in denen aufgrund der jeweiligen Geschwindigkeit der DPK-Linie unterschiedliche physikalische Effekte bei der Ausbildung des Randwinkels dominieren. Diese Bereiche lassen sich mit Hilfe der Kapillaritätszahl Ca charakterisieren. Die Zahl Ca ist definiert als das Verhältnis der Zähigkeitskräfte zu den Oberflächenspannungskräften. Sie lautet formelmäßig ausgedrückt:

$$Ca = \frac{\eta u_0}{\gamma} \quad (2.1)$$

mit η : dynamische Viskosität der Flüssigkeit
 u_0 : Geschwindigkeit des Benetzungsvorganges
 γ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Betrachtet man eine quasistatische Bewegung der Phasengrenze, d.h. eine, idealisiert angenommene, unendlich langsam ablaufende Bewegung, so findet man, daß diese Bewegung die sich ausbildenden Randwinkel beeinflusst. Zu unterscheiden sind die beiden bereits erwähnten Fälle, daß eine zuvor nicht benetzte Festkörperoberfläche bedeckt wird bzw. eine zuvor benetzte Festkörperoberfläche nicht länger benetzt bleibt. Entsprechend einer vorrückenden oder rückziehenden Flüssigkeitsfront handelt es sich bei den beiden Randwinkeln um den Vorrück- bzw. um den Rückzugswinkel. Die Kapillaritätszahl Ca ist aufgrund der quasistatischen Bewegung sehr klein und geht gegen Null.

Wird die dynamische Abhängigkeit des Randwinkels untersucht, so muß der Einfluß der Oberflächenspannungskräfte und der Zähigkeitskräfte berücksichtigt werden. Für sehr schnell ablaufende Benetzungsvorgänge überwiegen die rheologischen Eigenschaften der benetzenden Flüssigkeit gegenüber den Einflüssen der Oberflächenspannungskräfte. Diese Art von Benetzungsvorgängen, bei denen die Kapillarzahlnahe Eins oder sehr viel größer als Eins ist, sind Thema vielfältiger Arbeiten aus dem Gebiet der Hydrodynamik /4/, /5/, /6/.

Zwischen den schnell ablaufenden und den quasistatisch ablaufenden Benetzungsvorgängen kann auf bestimmten Festkörpern ein dritter Bereich abgegrenzt werden, bei dem die Einflüsse der Viskosität noch zu vernachlässigen sind, d.h. Ca sehr viel kleiner Eins ist, trotzdem aber eine Abhängigkeit des Randwinkels von einer endlichen Geschwindigkeit des Benetzungsvorganges experimentell nachgewiesen werden kann.

Als eine Ursache für diesen Effekt fand BASCOM et al. /7/ die Existenz eines vor der eigentlichen Dreiphasenkontaktlinie verlaufenden Vorfilms, dessen Dicke kleiner als 1000 \AA ist. Dieser Vorfilm konnte auch von LEGER /7a/ experimentell durch Ellipsometermessungen nachgewiesen werden. Die Vorrückgeschwindigkeit dieses Vorfilms, der als ein Gebilde mit lediglich zweidimensionaler Ausdehnung verstanden wird, bestimmt eine Oberflächendiffusionskonstante innerhalb dieses Films. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit des makroskopischen Randwinkels ergibt sich dann aus der Frage, ob die Vorrückgeschwindigkeit der Dreiphasenkontaktlinie größer oder kleiner als die Geschwindigkeit des Vorfilms ist. Im ersten Fall benetzt die Flüssigkeit direkt den Festkörper, im zweiten Fall benetzt sie den mit dem Vorfilm bedeckten Festkörper. Die von BASCOM gefundene Abhängigkeit wurde von CAIN et al. /8/ zumindest für glatte Substrate bestätigt, während an aufgerauhten Oberflächen die Bildung des Vorfilms nicht nachgewiesen werden konnte. Die zuerst von BASCOM beschriebene Modellvorstellung wird in der Literatur oft als "Primary film theory" zitiert. Die typischen Geschwindigkeiten der DPK-Linie, bei denen dieser Effekt auftritt, liegen im Bereich von ca. 10^{-3} mm/s .

Die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung verknüpft im statischen Fall der Benetzung einer Festkörperoberfläche den Randwinkel mit den Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen. Die von YOUNG /1/ schon 1805 aufgestellte Beziehung gilt für makroskopische Randwinkel unter der Voraussetzung, daß die Festkörperoberfläche ideal glatt und homogen ist. Diese strenge Forderung an die Qualität der Oberfläche führt zu großen experimentellen Problemen, auf die später noch weiter eingegangen wird. Der durch Gl. (2.2) definierte Randwinkel wird im weiteren als θ_y oder auch YOUNG'scher Winkel bezeichnet. In der englischsprachigen Literatur wird θ_y auch 'intrinsic angle' genannt.

$$\gamma_l \cos \theta_y = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

mit γ_{sg} : Grenzflächenspannung Festkörper - Umgebung
 γ_{sl} : Grenzflächenspannung Festkörper - Flüssigkeit
 γ_l : Oberflächenspannung Flüssigkeit
 θ_y : YOUNG'scher Randwinkel

Zur experimentellen Bestimmung des Randwinkels sind in der Literatur /9/, /10/, /11/, /12/ vielfach Standardmethoden entwickelt und vorgestellt worden, die eine statische oder dynamische Messung des Randwinkels erlauben. Die am häufigsten eingesetzte Methode ist die lichtoptische Messung des statischen Randwinkels am aufgesetzten Tropfen. Die Messung der Steighöhe einer benetzenden Flüssigkeit an einem senkrecht in ein Flüssigkeitsbad reichenden Festkörper kann für statische und dynamische Messungen eingesetzt werden.

Beide hier erwähnten Meßmethoden nutzen den durch die LAPLACE-Gleichung oder auch YOUNG-LAPLACE-Gleichung beschriebenen funktionalen Zusammenhang für den statischen Fall zwischen der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und der resultierenden Form der Flüssigkeitsoberfläche, die im weiteren auch Kontur genannt wird. Gl. (2.3) stellt die mathematische Formulierung der YOUNG-LAPLACE-Gleichung dar:

$$\Delta p(\vec{r}) = \gamma_l H(\vec{r}) \quad (2.3)$$

mit

$\Delta p(\vec{r})$: Druckdifferenz senkrecht zur Phasengrenze
 $H(\vec{r})$: Mittlere Krümmung der Oberfläche.

Gl. (2.3) stellt im allgemeinen Fall eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung dar, die nur für bestimmte Randbedingungen geschlossen lösbar ist. Eine umfassende Zusammenstellung von berechneten Lösungen der Gl. (2.3) für verschiedene geometrische Randbedingungen findet sich in der Literatur /13/, /14/.

Die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung (2.2) verknüpft die Meßgröße θ_y mit drei Oberflächenspannungen bzw. Grenzflächenspannungen, von denen aber lediglich die Oberflächenspannung γ_l der Flüssigkeit einer direkten Messung zugänglich ist. Aus dieser Tatsache folgt, daß aus einer Messung des Randwinkels bei gleichzeitiger Kenntnis von γ_l lediglich die Differenz der Festkörperober-

flächenspannung γ_{sg} und Grenzflächenspannung Festkörper-Flüssigkeit γ_{sl} bestimmt werden kann. Eine hinreichende Beschreibung der Benetzbarkeit eines Festkörpers ist aber nur dann gegeben, wenn die Oberflächenspannung des Festkörpers als Materialgröße bekannt ist, da nur diese ausschließlich von den Eigenschaften des Festkörpers abhängt.

Um die Benetzbarkeit des Festkörpers durch γ_{sg} ohne weitere experimentelle Bestimmung zu charakterisieren, existiert eine ganze Reihe verschiedener Ansätze, die eine weitere Beziehung zwischen der Oberflächenspannung des Festkörpers und der Flüssigkeit herstellen. Grundgedanke der meisten dieser Ansätze ist es, die Oberflächenspannungen von Flüssigkeit und Festkörper in zwei Anteile aufzuspalten, die sich aufgrund von physikalisch unterschiedlichen Wechselwirkungsarten zwischen den beiden Phasen ergeben.

Die Oberflächenspannungen des Festkörpers und der Flüssigkeit werden dazu in zwei additive Terme zerlegt, von denen der erste auf rein dispersen Wechselwirkungskräften beruht, die beim Kontakt zweier beliebiger Phasen immer vorhanden sind. Der zweite Term faßt den Beitrag aller nichtdispersen (oder auch polaren) Wechselwirkungen zwischen beiden Phasen zusammen. Diese nichtdispersen Anteile existieren nur für bestimmte Festkörper und Flüssigkeiten in Abhängigkeit ihrer besonderen molekularen Zusammensetzung.

Ein Nachteil dieser Ansätze ist, daß sie rein empirischer Natur sind und bisher keine vollständige Beschreibung von beliebigen Festkörpern ermöglichen. Eine umfassende Darstellung der unterschiedlichen Ansätze findet sich im Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben "Grenzflächenphysik I" /15/.

Die Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung der Benetzbarkeit von Festkörperoberflächen liegt in der Diskrepanz zwischen der Aussage der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung als thermodynamische Grundgleichung, die im Falle der Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit die Existenz eines eindeutigen Randwinkels θ_y voraussagt, und den experimentellen Beobachtungen bei der Messung von Randwinkeln an realen Oberflächen, die nicht nur einen Randwinkel, sondern einen ganzen Bereich von stabilen Randwinkeln ergeben. Begrenzt wird dieser Bereich von einem maximalen und von einem minimalen Winkel. Diese beiden Winkel sind die bereits genannten Vorrückwinkel bzw.

Rückzugswinkel. Der Bereich der stabilen Randwinkel zwischen Vorrück- und Rückzugswinkel wird allgemein als Randwinkelhysterese bezeichnet.

JOHNSON und DETTRE konnten mit Hilfe von theoretischen und experimentellen Arbeiten das Phänomen der Randwinkelhysterese an realen Oberflächen qualitativ beschreiben /16/, /17/, /18/, /19/. Als mögliche Ursachen der Randwinkelhysterese fanden sie chemische Inhomogenitäten sowie die Rauigkeit einer Festkörperoberfläche. In ihren Berechnungen stellten sie die Energiebilanz für den statischen Benetzungszustand eines auf einer Festkörperoberfläche ruhenden Flüssigkeitstropfens in Abhängigkeit seiner äußeren Form auf. Voraussetzung bei ihren Berechnungen war, daß die Flüssigkeit und der Festkörper an der DPK-Linie in einem mikroskopischen Bereich immer den Randwinkel θ_y ausbilden.

WENZEL /20/ schlug eine Beziehung vor, die den Einfluß der Rauigkeit einer Festkörperoberfläche auf den zu erwartenden Randwinkel beschreibt. Dieser mit dem Index w bezeichnete Randwinkel θ_w ergibt sich durch Multiplikation des Flächenverhältnisses r mit dem Cosinus des YOUNG'schen Winkels θ_y nach Gl. (2.4a). Die Größe r ist dabei als Verhältnis einer ideal glatten Oberfläche A zu der rauhen Oberfläche A' gleicher äußerer Abmessung definiert. Gl. (2.4) zeigt den geschilderten Zusammenhang. Sie wird häufig als WENZEL-Gleichung bezeichnet:

$$r (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) = \gamma_l \cos \theta_w \quad (2.4)$$

$$\text{und} \quad \cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (2.4a)$$

Außer thermodynamischen Berechnungen existieren weitere Arbeiten in der Literatur zur Benetzungstheorie der Festkörper, wie z.B. /28/, deren Ziel es ist, mit einer rein geometrischen Betrachtung verschiedener rauher Oberflächen die resultierende Randwinkelhysterese zu beschreiben.

Neben den Rauigkeiten einer Oberfläche können, wie oben erwähnt, auch Heterogenitäten der Festkörperoberfläche Ursache für Randwinkelhystereseerscheinungen sein. In Rechnungen von JOHNSON und DETTRE sowie von NEUMANN /18/, /22/ an heterogenen Modelloberflächen, die mit zwei unterschiedlichen Festkörperphasen belegt waren, konnte von den Autoren nachgewiesen werden, daß der Vorrückwinkel durch den YOUNG'schen Randwinkel θ_{y1} der schlechter benetzbaren, sowie der Rückzugswinkel durch den Randwinkel θ_{y2} der besser benetzbaren Phase bestimmt wird. Analog zur WENZEL-

Gleichung schlug CASSIE /23/, eine Beziehung vor, die einen Gleichgewichtsrandwinkel θ_e der heterogenen Oberfläche in Abhängigkeit der YOUNG'schen Winkel der beiden Festkörperphasen und deren relativen Flächenanteil beschreibt. Diese in Gl. (2.5) dargestellte Beziehung wird auch als 'CASSIE-Gleichung' zitiert.

$$\cos \theta_e = Q_1 \cos \theta_{y1} + Q_2 \cos \theta_{y2} \quad (2.5)$$

Q_i ist dabei der Flächenanteil der i-ten Komponente mit dem Randwinkel θ_i .

Mit Hilfe dieser Beziehung kann zumindest qualitativ der zum Teil erhebliche Einfluß der verschiedenen Probenpräparationen auf experimentell ermittelte Randwinkelwerte erklärt werden.

Ein verbessertes Modell für die Beschreibung heterogener Oberflächen entwickelte HORSTHEMKE /24/, der in seinen Modellrechnungen zeigen konnte, daß neben der Flächenbelegung Q_i auch die örtliche Anordnung zweier Phasen unterschiedlicher Benetzbarkeit den Vorrückwinkel und den Rückzugswinkel beeinflussen können.

In einer neueren Veröffentlichung /25/ wurden Versuche angestellt, mit Hilfe der Theorie der fraktalen Dimension das Benetzungsverhalten von extrem fein aufgerauhten Oberflächen zu beschreiben. Ziel ist es dabei, Oberflächen zu charakterisieren, deren Rauigkeiten im molekularen Bereich liegen. Bei diesen Berechnungen an extrem fein aufgerauhten Oberflächen wird der unterschiedliche Platzbedarf der Moleküle verschiedener, den Festkörper benetzenden Flüssigkeiten berücksichtigt. Mit Hilfe der Berechnung der fraktalen Dimension der Festkörperoberfläche soll es letztendlich möglich sein, die effektiv benetzbare Fläche des Festkörpers in Abhängigkeit der Molekülgröße der benetzenden Flüssigkeit zu bestimmen.

3. Thermodynamische Beschreibung von Grenzflächen

Bei allen Benetzungsvorgängen kommt es zur Ausbildung von Grenzflächen zwischen den sich berührenden Phasen, unabhängig ob es sich dabei um feste, flüssige oder gasförmige Phasen handelt. Man spricht deshalb auch von Phasenbegrenzungen.

Eine thermodynamische Beschreibung der Verhältnisse an Phasengrenzen ist mit Hilfe des GIBBSschen Modells einer Trennfläche /26/ möglich. Eine kurze Darstellung der Überlegungen des GIBBSschen Modells soll hier gegeben werden. Eine ausführliche Beschreibung findet man in der Literatur, z.B. /27/. Zur Verdeutlichung betrachten wir dazu ein System zweier Phasen mit einer dünnen Übergangszone (siehe dazu Abb. 3.1).

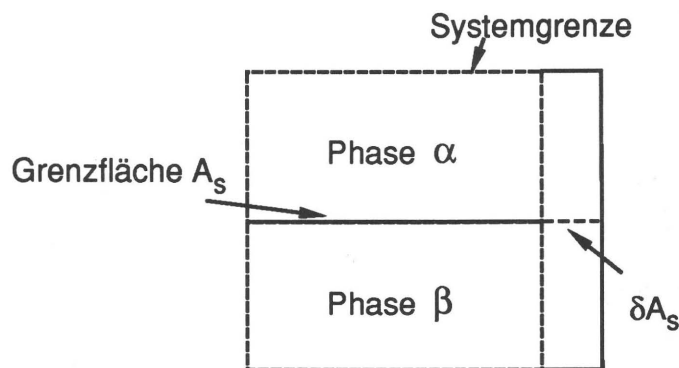


Abb. 3.1: Zwei-Phasensystem mit Grenzfläche

Grundgedanke ist, die reale Grenzfläche endlicher Dicke, die die Begrenzung der zwei mit den Indices α und β bezeichneten Volumenphasen darstellt, durch eine mathematische Grenzfläche mit einer lediglich zweidimensionalen Ausdehnung zu ersetzen. Beide Volumenphasen werden bis zur Trennfläche hin in ihren Materialeigenschaften als vollkommen homogen angenommen. Der Vorteil des GIBBSschen Modells liegt darin, daß die Grenzfläche A_s zwischen den Phasen α und β als eigene Phase mit eindeutig definierten extensiven und intensiven Größen behandelt werden kann.* Alle im weiteren

*(Zustandsgrößen wie Druck und Temperatur, die für alle Systemteile denselben Wert besitzen wie das Gesamtsystem und damit unabhängig von der Anzahl N der Moleküle sind, nennt man intensive Zustandsgrößen)

eingeführten Stoffgrößen, die sich auf die Grenzfläche beziehen, werden mit dem Index s ausgezeichnet.

Wenn N_{α}^i die Anzahl der Moleküle der Spezies i in der Phase α bezeichnet und analog dazu N_{β}^i die Anzahl in der Phase β , so kann die Gesamtanzahl der Moleküle im System N^i dargestellt werden durch:

$$N^i = N_{\alpha}^i + N_{\beta}^i + N_s^i \quad (3.1)$$

Dabei entspricht N_s^i der Anzahl der in der Grenzfläche adsorbierten Moleküle der Spezies i .

In der gleichen Weise wie die Anzahl der Moleküle kann jede extensive Zustandsgröße als Summe der Einzelbeiträge der Phasen α , β und der Grenzfläche A_s des betrachteten Systems dargestellt werden. So läßt sich z.B. die HELMHOLTZsche freie Energie F , im weiteren auch lediglich freie Energie F genannt, schreiben:

$$F^i = F_{\alpha}^i + F_{\beta}^i + F_s^i \quad (3.2)$$

Die Größe F_s^i stellt nach Gl. (3.2) den Anteil der freien Energie F der Grenzfläche A_s dar. Analog zu der Darstellung in Gl. (3.2) lassen sich Formulierungen der inneren Energie U und der Entropie S aufstellen.

Eine virtuelle Vergrößerung der die Phasen α und β trennenden Grenzfläche A_s in einem reversiblen Prozeß an dem in Abb. 3.1 dargestellten System um δA_s , wobei zugleich das Volumen V des Gesamtsystems um δV anwächst, führt unmittelbar auf einen Ausdruck für die Oberflächenspannung γ und kann folglich zur Definition der Oberflächenspannung γ herangezogen werden. Für das dargestellte System sei nur Wärmetransport ohne Teilchenaustausch mit der Systemumgebung erlaubt. Wenn das System im hydrostatischen Gleichgewicht ist, dann setzt sich die am System bei der genannten Veränderung geleistete Arbeit δW aus zwei Anteilen zusammen: erstens aus der geleisteten Volumenarbeit $- p \delta V$ und zweitens aus der zur Vergrößerung der Grenzfläche A_s am System erbrachten Oberflächenbildungsarbeit $+ \gamma \delta A_s$:

$$\delta W = - p \delta V + \gamma \delta A_s \quad (3.3)$$

Die Größe γ beschreibt demnach die Arbeit, die pro Einheitsfläche der Grenzschicht aufgebracht werden muß. Sie wird als spezifische Oberflächenenergie oder auch Oberflächenspannung bezeichnet.

Für einen reversiblen Prozeß folgt aus dem ersten und zweiten Hauptsatz die Änderung der freien Energie F eines geschlossenen Systems zu:

$$\delta F = \delta W - S \delta T \quad (3.4)$$

oder mit Gl. (3.3)

$$\delta F = - S \delta T - p \delta V + \gamma \delta A_s \quad (3.5)$$

Ist neben Energie- auch Teilchenaustausch zwischen dem System und der Systemumgebung möglich, so ergibt sich für die Änderung δF ein weiterer additiver Term. Gl. (3.5) geht somit in die folgende Gl. (3.6) über:

$$\delta F = - S \delta T - p \delta V + \gamma \delta A_s + \sum_{i=1}^{\kappa} \mu^i dN^i \quad (3.6)$$

Der Index κ numeriert die verschiedenen Molekülspezies, μ ist das chemische Potential, das für Systeme im thermischen Gleichgewicht für alle Komponenten i gleich ist.

Aus Gl. (3.6) ist abzulesen, daß die freie Energie F für das Zwei-Phasensystem aus Abb. 3.1 eine Funktion des Volumens, der Temperatur, der Fläche A_s der Grenzschicht und der Anzahl der Moleküle ist. Ist F bekannt, dann ergibt die partielle Ableitung der freien Energie bei konstantem Volumen, gleichbleibender Temperatur und unveränderlicher Teilchenzahl N die Oberflächenspannung γ :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A_s} \right)_{T, V, N} \quad (3.7)$$

N steht für die Zahlen $N^1, N^2, \dots, N^{\kappa}$

Die gesamte freie Energie lautet für das Zweiphasensystem im thermischen Gleichgewicht:

$$F = \sum_{i=1}^{\kappa} \mu^i N^i - pV + \gamma A_s \quad (3.8)$$

Der Beitrag der Grenzfläche zur Energie F lautet allgemein:

$$F_s = \sum_{i=1}^K \mu^i N_s^i + \gamma A_s \quad (3.9)$$

oder als spezifische Größe geschrieben:

$$f_s = \frac{F_s}{A_s} = \sum_{i=1}^K \frac{\mu^i N_s^i}{A_s} + \gamma \quad (3.9a)$$

Aus Gl. (3.9a) folgt, daß der spezifische Grenzflächenanteil der freien Energie f_s nur dann gleich der Oberflächenspannung γ ist, wenn der Grenzflächenüberschuß N_s gleich Null ist, d.h. keine Anreicherung einer Molekülspezies in der Grenzfläche auftritt.

Mit Hilfe von Gl. (3.8) läßt sich eine anschauliche Herleitung der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung finden. Ein Tropfen, der - wie in Abb. 3.2 dargestellt - auf einer ideal glatten Festkörperoberfläche ruht, bildet einerseits die Grenzfläche flüssig-gasförmig A_l mit der Umgebungsluft und andererseits die Grenzfläche Festkörper-Flüssigkeit A_{sl} mit der Festkörperoberfläche. Diese beiden Grenzflächen bilden an der Dreiphasenkontaktlinie unter Vernachlässigung der Schwerkraft den Randwinkel θ .

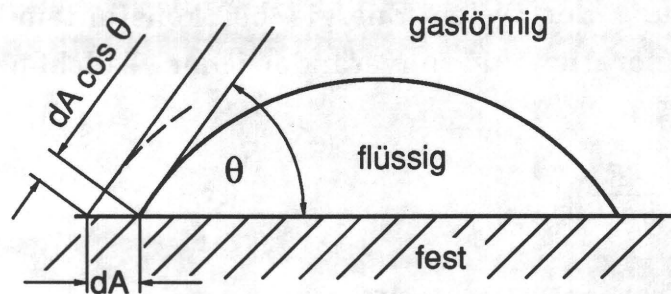


Abb. 3.2: Grenzflächenänderung am ruhenden Tropfen

Wird bei konstanter Temperatur, gleichbleibendem Volumen und unveränderlicher Teilchenzahl die Dreiphasenkontaktlinie verschoben, so

muß, da sich das Gesamtsystem im Gleichgewicht befinden soll, die Änderung dF der freien Energie gleich Null sein:

$$dF = \sum_{\text{alle Phasen}} \gamma_i dA_i = 0 \quad (3.10)$$

oder: $dF = \gamma_{sl} dA_{sl} + \gamma_{sg} dA_{sg} + \gamma_{lg} dA_{lg} \quad (3.11)$

mit der Nebenbedingung:

$$dA_{sl} = - dA_{sg} = dA \quad (3.11a)$$

und der Geometriebedingung:

$$dA_{lg} = dA \cos \theta_e \quad (3.11b)$$

folgt aus Gl. (3.11):

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta_e \quad (3.12)$$

Gl. (3.12) ist die bekannte YOUNG-DUPRÉ-Gleichung, die die Oberflächenspannungen der beteiligten Phasen und den Randwinkel θ_e für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts verknüpft. Der Gleichgewichtswinkel θ_e entspricht dann dem YOUNG'schen Winkel θ_y . Die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung beschreibt somit den Zustand, in dem das betrachtete System des ruhenden Tropfens ein Minimum der freien Energie F aufweist, d.h. sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

4. Modellrechnungen

4.1 Das Modell der senkrechten Platte

In Kap. 3 wurde gezeigt, daß die Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit mit Hilfe der freien Energie F beschrieben werden kann.

NEUMANN und GOOD /22/ schlugen eine Geometrie vor, mit der die Benetzung einer Festkörperoberfläche unter Einbeziehung des Einflusses der Schwerkraft zu berechnen ist. Der zu benetzende Festkörper ragt dazu, wie in Abb. 4.1 dargestellt, als senkrechte Platte in ein Flüssigkeitsbad, dessen Oberfläche unendlich ausgedehnt ist. Die benetzte Platte selbst ist in y -Richtung, d.h. hier senkrecht zur Zeichenebene, unendlich ausgedehnt, so daß die Beschreibung auf eine zweidimensionale Betrachtung reduziert werden kann.

Die Geometrieordnung der senkrechten Platte erweist sich als vorteilhaft gegenüber der in der Literatur häufig beschriebenen Anordnung eines auf einer ebenen Fläche ruhenden Tropfen, da an der senkrechten Platte eine geschlossene Lösung der LAPLACE-Gleichung unter Einbeziehung des Einflusses der Schwerkraft möglich ist.

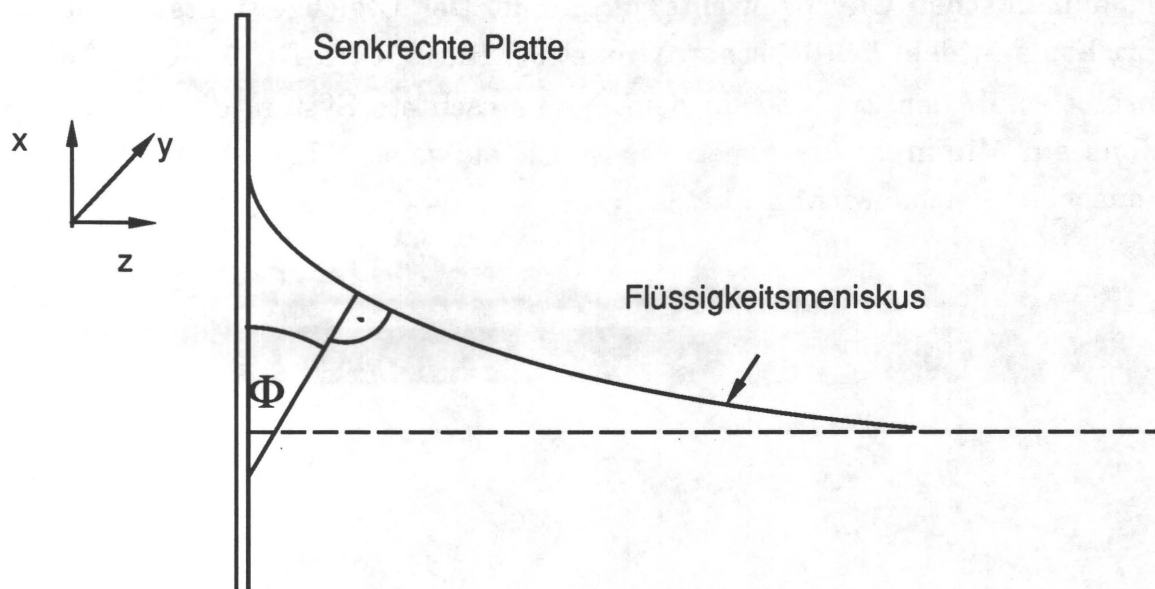


Abb. 4.1: Senkrechte Platte in einem Flüssigkeitsbad

Erfährt das System eine isotherm-isochorische Veränderung, so entspricht der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts einem Minimum der freien Energie F . Die Beschreibung eines Benetzungszustandes kann deshalb durch Bestimmung der Änderung der freien Energie F erfolgen, die das

System beim Übergang von einem zu definierenden Referenzzustand bis zu dem jeweiligen Benetzungszustand erfährt. Der Referenzzustand wird dabei so festgelegt, daß für diesen Zustand die Änderung der freien Energie ΔF zu Null wird. Die Wahl des Referenzzustandes ist willkürlich und ergibt sich aus der Zweckmäßigkeit der mathematischen Beschreibung. Im folgenden sei der Referenzzustand der Zustand, für den die Flüssigkeitskontur und die Festkörperoberfläche an der DPK-Linie einen Randwinkel $\theta = 90^\circ$ ausbilden, d.h. der Flüssigkeitsmeniskus fällt mit der z-Achse zusammen. Voraussetzung ist, daß alle Bereiche der Platte unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus benetzt sind und keine Lufteinschlüsse vorhanden sind.

Ausgehend von einem Referenzzustand ergibt sich für jeden Benetzungszustand, der mit einer Steighöhe x_1 der DPK-Linie verbunden ist, die Änderung der freien Energie ΔF aus drei additiven Termen:

1. ΔF_1 , Benetzungsterm: Bei Umwandlung eines Flächenstückes dA des Festkörpers von fest-gasförmig in fest-flüssig wird Arbeit gewonnen oder Arbeit benötigt. Im folgenden wird diese Arbeit auch 'Benetzungsarbeit' genannt.
2. ΔF_2 , Oberflächenterm: Das Ansteigen oder Absinken des Flüssigkeitsmeniskus bewirkt eine Zunahme der Grenzfläche flüssig-gasförmig, die vom System als 'Oberflächenarbeit' aufgebracht werden muß.
3. ΔF_3 , Gravitationsterm: Beim Ansteigen oder Absinken des Meniskus muß Arbeit gegen die Gravitation geleistet werden.

Zur Berechnung der drei Energieterme in Abhängigkeit der Steighöhe x_1 muß die Form der Flüssigkeitskontur bekannt sein. Diese Kontur ergibt sich als eine Lösung der YOUNG-LAPLACE-Gleichung (2.3).

$$\Delta p_k = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.3)$$

mit γ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit
 Δp_k : Krümmungsdruck
 R_1, R_2 : Hauptkrümmungsradien der freien Oberfläche

Die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 sind ortsabhängig. Für den Fall der in Abb. 4.1 dargestellten senkrechten Platte ist es sinnvoll, den Radius R_1 in

die x-z-Ebene zu legen. Der dazu senkrecht stehende Radius R_2 ist dann aufgrund der in y-Richtung angenommenen unendlichen Ausdehnung der Platte ebenfalls gleich unendlich.

Der Winkel zwischen dem Normalenvektor der Flüssigkeitskontur und der positiven z-Achse sei, wie in Abb. 4.1 dargestellt, mit ϕ bezeichnet. Im Gleichgewicht ist der Krümmungsdruck Δp_k gleich dem hydrostatischen Druck Δp_h . Letzterer ergibt sich aus dem Produkt der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ zwischen Flüssigkeit und Gasphase, der Höhe x und der Erdbeschleunigung g , und die YOUNG-LAPLACE-Gleichung vereinfacht sich zu [13]:

$$\Delta p_k = \gamma_l \frac{1}{R_1} = \Delta \rho g x = \Delta p_h \quad (4.1)$$

Der Radius R_1 läßt sich als Funktion des Winkels ϕ darstellen. Aus Abb. 4.1 ergibt sich folgende geometrische Beziehung zwischen Krümmungsradius R_1 , dem Winkel ϕ und der x-Koordinate:

$$\frac{dx}{(R_1 d\phi)} = \sin \phi \Leftrightarrow \frac{1}{R_1} = \frac{d\phi \sin \phi}{dx} = -\frac{d\cos \phi}{dx} \quad (4.1a)$$

Gl. (4.1a) in Gl. (4.1) eingesetzt ergibt dann:

$$\gamma_l \frac{d\cos \phi}{dx} = -\Delta \rho g x \quad (4.2)$$

Die Konstanten γ_l , $\Delta \rho$ und g lassen sich zur sog. *Kapillarlänge* oder LAPLACE-schen Länge a zusammenfassen, die wie folgt definiert ist:

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma_l}{\Delta \rho g}} \quad (4.3)$$

Die Differentialgleichung (4.2) läßt sich nach Trennung der Variablen integrieren, so daß mit der Randbedingung $\phi(x=0) = 0$ folgende Lösung als Konturgleichung $x(\phi)$ folgt.

$$x^2 = a^2 (1 - \cos \phi(z)) \Leftrightarrow x = \pm a \sqrt{1 - \cos \phi(z)} = a \sqrt{2} \sin \frac{\phi(z)}{2} \quad (4.4)$$

Durchläuft der Winkel $\phi(z)$ den Bereich von -90° bis $+90^\circ$, dann überstreicht die DPK-Linie bzw. die Steighöhe x_1 den Bereich der Festkörperoberfläche $-a \leq x \leq a$.

Gl. (4.4) beschreibt die Kontur der Flüssigkeitsoberfläche eines aufsteigenden Meniskus ebenso wie die eines abfallenden Meniskus. Eine weitere Integration unter Ausnutzung der Identität

$$x' = \frac{dx}{dz} = -\tan(\phi)$$

führt mit Gl. (4.4) zur Funktion $z(\phi)$ des Flüssigkeitsmeniskus:

$$z(\phi) = a \left[-\sqrt{1 + \cos \phi} + \frac{1}{\sqrt{2}} \ln \left[\frac{\sqrt{1 - \cos \phi}}{a(\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi})} \right] \right] + C_1$$

oder
$$z(\phi) = a \left[-\sqrt{2} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \ln \left(\tan \frac{\phi}{4} \right) \right] + C_1 \quad (4.5)$$

Die Integrationskonstante C_1 kann mit einer weiteren Randbedingung bestimmt werden. Diese Randbedingung lautet $z(\phi_1) = 0$.

Eine explizite Form der Konturgleichung als Funktion $x(z)$ ist nicht geschlossen darstellbar. Die Beziehungen aus Gl. (4.4) und Gl. (4.5) stellen aber eine Beschreibung in Parameterform mit Hilfe des Winkels ϕ dar.

Der Winkel $\phi_1 = \phi(x_1)$ an der DPK-Linie ist durch Gl. (4.4) als Funktion der Steighöhe x_1 darstellbar, so daß sich folgender Ausdruck für $\phi(x_1)$ findet:

$$\phi_1 = 2 \arcsin \left(\frac{x_1}{a\sqrt{2}} \right) \quad (4.4a)$$

Der Winkel ϕ_1 ist, wie aus Abb. 4.1 ersichtlich, wiederum geometrisch mit dem Rand- oder Kontaktwinkel θ verknüpft.

Es gilt: $\phi_1 = 90^\circ - \theta$ für $0^\circ < \theta < 180^\circ$

Die Steighöhe x_1 und der Randwinkel θ sind gemäß Gl. (4.4b) verknüpft.

$$x_1 = a \sqrt{2} \sin \frac{(90^\circ - \theta)}{2} \quad (4.4b)$$

oder
$$\theta = 90^\circ - 2 \arcsin \frac{x_1}{a\sqrt{2}} \quad (4.4c)$$

Mit den hergeleiteten Beziehungen zwischen Steighöhe und Randwinkel und der Kenntnis der Form der Flüssigkeitskontur lassen sich die drei ΔF -Terme

als Funktion der Steighöhe x_1 und des Randwinkels θ für eine glatte Oberfläche beschreiben. Die benetzte Festkörperoberfläche hat nach den o.g. Voraussetzungen in der y-Richtung eine unendliche Ausdehnung, so daß die Änderung der freien Energie ΔF auf eine Längeneinheit in dieser Richtung bezogen werden kann. In den weiteren Berechnungen ist deshalb ΔF immer als eine spezifische Energieänderung pro Längeneinheit in y-Richtung zu verstehen. Die Einheit der Größe ΔF ist folglich Energie/Länge (z.B. Joule/Meter).

Im folgenden werden die einzelnen Energieterme als Funktion der Steighöhe x_1 an der Festkörperoberfläche hergeleitet.

1. Der Benetzungsterm ΔF_1 entspricht der Arbeit, die das System aufbringen muß, um ein Flächenstück des Festkörpers aus dem Zustand fest-gasförmig in fest-flüssig umzuwandeln. Daraus folgt für eine glatte Oberfläche, daß sich ΔF_1 aus dem Produkt der Differenz der Grenzflächenspannungen γ_{sg} und γ_{sl} multipliziert mit der Steighöhe x_1 ergibt.

$$\Delta F_1 = - x_1 (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) \quad (4.6)$$

mit γ_{sg} : Grenzflächenspannung Festkörper - Gasphase

γ_{sl} : Grenzflächenspannung Festkörper - Flüssigkeit

Die Differenz der beiden Grenzflächenspannungen $(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})$ kann durch Einsetzen der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung (2.2) mit Hilfe der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_l und des YOUNG'schen Winkels θ_y ausgedrückt werden. Mit Gl. (4.4b) lautet ΔF_1 :

$$\Delta F_1 = - \gamma_l \cos \theta_y \text{ a } \sqrt{2} \sin \frac{(90^\circ - \theta)}{2} \quad (4.7)$$

2. Der ΔF_2 -Term beschreibt die Änderung der Grenzflächenenergie flüssig-gasförmig beim Anstieg des Meniskus vom Referenzzustand bis zum Ort der DPK-Linie bei der Steighöhe x_1 . Diese Energieänderung ergibt sich als Produkt der Oberflächenspannung γ_l und der Änderung der Grenzfläche A_{lg} . Die Änderung von A_{lg} ist wiederum einer Längenänderung Δl proportional. Δl ist dabei die Differenz der Schnittlinie der Oberflächenkontur in der Zeichenebene und der z-Achse.

$$\Delta F_2 = \gamma_l \Delta l \quad (4.8)$$

Zur Berechnung von Δl betrachtet man ein kleines Stück dz der z -Achse. Beim Anstieg des Meniskus vom Referenzzustand bis zur Steighöhe x_1 geht dz in ein Stück ds der Flüssigkeitskontur über. Die gesamte Längenänderung Δl des Meniskus kann durch eine Integration der Differenz ($ds-dz$) von $z = 0$ bis $z = \infty$ berechnet werden. Es folgt somit für Δl :

$$\Delta l = \int_{z=z_1}^{z=\infty} (ds - dz) \quad (4.9)$$

Zwischen den Strecken ds und dx läßt sich folgende geometrische Verknüpfung finden:

$$ds^2 = dx^2 + dz^2$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wird Gl. (4.9) zu Gl. (4.9a):

$$\Delta l = \int_{z=z_1}^{z=\infty} [(dx^2 + dz^2)^{1/2} - dz] \quad (4.9a)$$

Durch Differenzieren der Gl. (4.4) nach $d\phi$ kann die Strecke dx als Funktion des Winkels ϕ dargestellt werden

$$dx = - \frac{d(\cos\phi) a^2}{2x} . \quad (4.10a)$$

In Abb. 4.1 ist ϕ als Winkel zwischen der Normalen der Flüssigkeitskontur und der x -Achse dargestellt. Dieser Winkel findet sich demnach auch zwischen der Tangente der Kontur und z -Achse, so daß ϕ und die Steigung x' der Kontur verknüpft sind. Es gilt somit:

$$\frac{dx}{dz} = x' = \tan \phi \quad (4.10b)$$

Setzt man Gl. (4.10a) und Gl. (4.10b) in Gl. (4.9a) ein, so läßt sich Gl. (4.9a) nach einigen Umformungen integrieren und man erhält als Ergebnis mit Gl. (4.11) die Längenänderung Δl als Funktion des Winkels $\phi_1 = \phi(x_1)$:

$$\Delta l = a (\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1}) \quad (4.11)$$

Der gesamte ΔF_2 -Term ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (4.11) in Gl. (4.8) zu

$$\Delta F_2 = \gamma a (\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1}) \quad (4.12)$$

Ersetzt man den Winkel ϕ_1 durch den Winkel θ , so erhält man schließlich den Oberflächenterm ΔF_2 als Funktion des Randwinkels θ .

$$\Delta F_2 = \gamma a (\sqrt{2} - \sqrt{1 + \sin \theta}) \quad (4.12a)$$

3. Der Gravitationsterm ΔF_3 entspricht der äußeren Arbeit, die das System beim Übergang des Flüssigkeitsmeniskus von der Referenzkonfiguration zur Steighöhe x_1 gegen die Schwerkraft aufwenden muß. Diese Arbeit ist gleich der potentiellen Energie der Flüssigkeit zwischen Flüssigkeitsoberfläche bei der Steighöhe x_1 und der z-Achse.

Zur Berechnung der potentiellen Energie pro Längeneinheit in y-Richtung betrachtet man ein einzelnes Flächenelement dA mit einer rechteckigen Grundfläche $(dx \, dz)$ unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus. Die potentielle Energie dE_{pot} dieses Elementes ergibt sich dann aus der Multiplikation von dA mit seiner Höhe x , der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ und der Erdbeschleunigung g :

$$dE_{\text{pot}} = \Delta \rho \, g \, x \, dx \, dz \quad (4.13)$$

Die Integration über x liefert die potentielle Energie $dE_{\text{pot},s}$ einer Säule der Breite dz und der Höhe x :

$$dE_{\text{pot},s} = \rho \, g \, x^2 \, dz \quad (4.14)$$

Um den gesamten ΔF_3 -Term zu berechnen, müssen alle Säulen von $z=0$ bis $z = \infty$ aufsummiert werden. Die Höhe x als Funktion von z wird durch die Konturgleichung des Flüssigkeitsmeniskus $x(z)$ bestimmt. Da diese - wie oben erwähnt - nicht geschlossen darstellbar ist, wird analog zur Berechnung von ΔF_2 wiederum die Darstellung aus Gl. (4.4) ausgenutzt und Gl. (4.10) in Gl. (4.14) eingesetzt. Unter Berücksichtigung von 4.10b wird anschließend Gl. (4.14) - analog der Berech-

nung von ΔF_2 - integriert. Man erhält so einen Ausdruck für ΔF_3 als Funktion des Winkels ϕ_1 :

$$\Delta F_3 = \frac{\rho g a^3}{6} [(2 - \cos \phi_1) \sqrt{1 + \cos \phi_1} - \sqrt{2}] \quad (4.15a)$$

Ersetzt man wiederum ϕ_1 durch θ , so erhält man den Gravitationsterm als Funktion des Randwinkels θ .

$$\Delta F_3 = \frac{\rho g a^3}{6} [(2 - \sin \theta) \sqrt{1 + \sin \theta} - \sqrt{2}] \quad (4.15b)$$

Faßt man die Gl. (4.7), (4.12a) und (4.15b) zusammen, so erhält man die gesamte Änderung der freien Energie als Funktion des Randwinkels θ . ΔF ergibt sich als Summe der drei Einzelterme:

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3 \quad (4.16)$$

Mit Gl. (4.16) kann bei gegebenen Materialparametern die Änderung der freien Energie für alle möglichen Winkel θ an einer glatten Oberfläche berechnet werden. In Abb. 4.2 ist das Ergebnis der Berechnungen für eine Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung γ_l gleich 50 mN/m und deren Dichte $\Delta \rho$ gleich 1g/cm² ist, für verschiedene Randwinkel dargestellt.

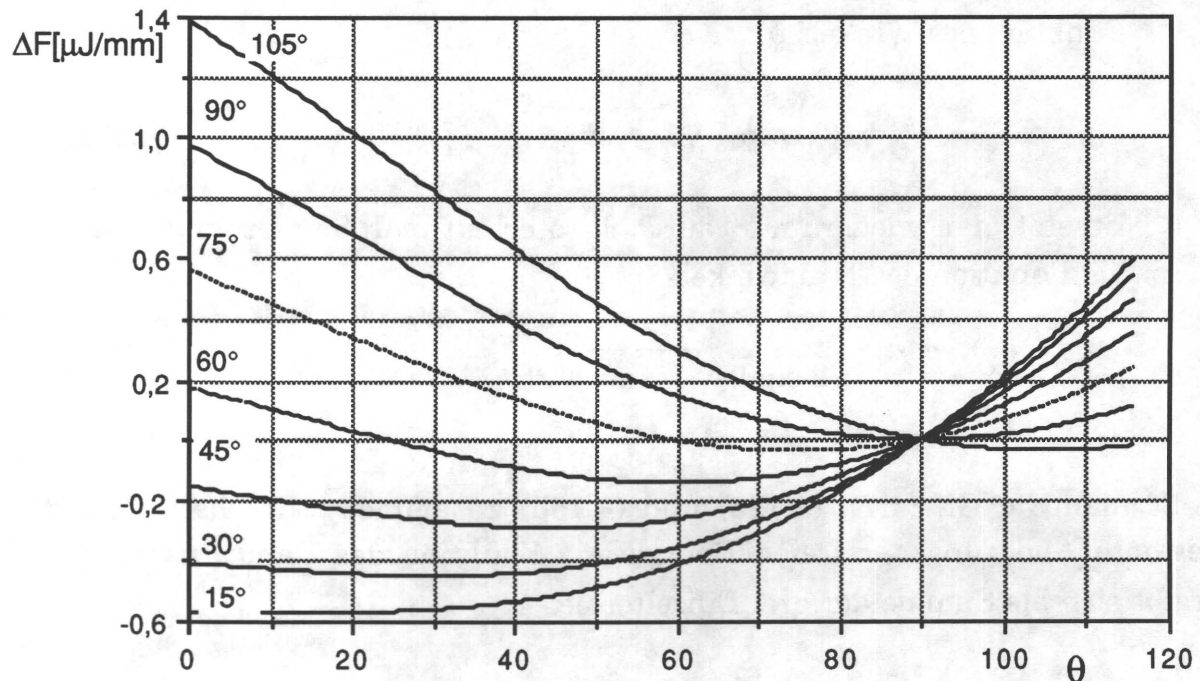


Abb. 4.2: Freie Energie als Funktion des Randwinkels θ an einer glatten Oberfläche für $\Delta\rho=1\text{g/cm}^2$ und $\gamma_l=50\text{mN/m}$ für verschiedene YOUNG'sche Winkel θ_y

In Abb. 4.2 erkennt man, daß ΔF genau dann ein Minimum durchläuft, wenn der Winkel θ gleich dem YOUNG'schen Winkel θ_y ist. Bildet man die erste Ableitung von Gl. (4.16) und setzt diese gleich Null, so ergibt sich die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung als Bedingung des Energieminimums. Auf eine Durchführung dieser Rechnung wird an dieser Stelle verzichtet. Für den Fall eines ruhenden Tropfens auf einem Festkörper findet sich diese Herleitung der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung in der Literatur /24/.

Aus dem o.g. Sachverhalt folgt, für eine ideal glatte Oberfläche existiert genau ein Energieminimum und damit ein stabiler Randwinkel θ , der gleich dem mikroskopischen YOUNG'schen Winkel θ_y ist.

4.2 Einfache Benetzung an rauen Oberflächen

Das in Kap. 4.1 dargestellte Konzept zur Berechnung der freien Energie F von Benetzungszuständen an einer senkrechten Platte wird im folgenden auf rauhe Oberflächen ausgedehnt. Neben den Parametern θ_y , Δp und γ_l werden dazu neue Parameter eingeführt, die die äußere Struktur der benetzten Oberfläche beschreiben. Der Einfluß dieser neuen Parameter auf die Energieteile ΔF_1 bis ΔF_3 wird hergeleitet, so daß eine Diskussion der Benetzungsverhältnisse an rauen Oberflächen möglich wird. Im Kap. 4.2.1 wird ein Rauigkeitsmodell mit einfachem sinusförmigen Profil eingeführt und dessen Auswirkung auf den Verlauf der freien Energie als Funktion eines makroskopisch beobachtbaren Randwinkels berechnet. In einem zweiten Schritt wird in Kap. 4.2.4 das Rauigkeitsmodell erweitert und die Veränderung beim Übergang vom einfachen zum erweiterten Modell dargestellt. Bei den Berechnungen wird angenommen, daß es in den Rauigkeiten und Poren der Oberfläche unterhalb des Meniskus nicht zu Einschlüssen der umgebenden Gasphase kommt. Diese Art von Benetzungszuständen wird im weiteren "einfache Benetzung" genannt.

4.2.1 Freie Energie an einer Modelloberfläche

Bei der Berechnung der energetischen Verhältnisse an rauen Oberflächen ist es zweckmäßig, Modelloberflächen zu untersuchen, deren mathematische Formulierung die Beschreibung unterschiedlicher Rauigkeiten durch Variation einzelner Parameter ermöglicht. Gleichzeitig sollen die Verhältnisse einer realen Oberfläche möglichst gut beschrieben werden. Eine Möglichkeit dazu stellt die von JOHNSON und DETTRE /16/ für einen ruhenden Tropfen vorgeschlagene Oberfläche mit einem sinusförmigen Profil dar, das aufgrund der äußeren Form der DPK-Linie eines ruhenden Tropfens einen radialsymmetrischen Verlauf aufweist.

Dieser sinusförmige Verlauf kann leicht auf die Verhältnisse an der senkrechten Platte übertragen werden. Dazu ist die benetzte Oberfläche aus Kap. 4.1 nicht mehr glatt, sondern weist ein sinusförmiges Profil längs der Benetzungsrichtung x auf. Das Profil weist in der y -Richtung keine Rauigkeit auf, so daß der Flüssigkeitsmeniskus in dieser Richtung keine Krümmung

Die Bogenlänge entlang des Kurvenzuges einer Periode der Oberfläche in der x-z-Ebene, die durch die Funktion $\hat{z}(x)$ beschrieben wird, ergibt sich aus einer allgemeinen Beziehung der Differentialgeometrie mit Gl. (4.18):

$$s_0 = \int_0^1 \sqrt{1 + \hat{z}'^2} dx \quad (4.18)$$

mit $\hat{z}' = \frac{d\hat{z}}{dx}$

Gl. (4.17) in (4.18) eingesetzt, ergibt einen Ausdruck für s_0 in Gl. (4.19):

$$s_0 = \int_0^1 \sqrt{1 + \left[\frac{2\pi z_0}{1} \sin\left(\frac{2\pi x}{1}\right) \right]^2} dx \quad (4.19)$$

Das Integral aus Gl. (4.19) kann trotz seiner scheinbar einfachen Form nicht geschlossen gelöst werden.

Die Berechnung des Integrals wird mit Hilfe eines numerischen Verfahrens mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt. In den folgenden Rechnungen wurde hierzu das SIMPSONsche Verfahren angewandt.

Zur Berechnung der Benetzungszustände an dieser rauhen Oberfläche müssen analog zu den Rechnungen an einer glatten Oberfläche die drei Energieterme als Funktion des Ortes der DPK-Linie bekannt sein. Im weiteren wird dieser Ort auch als Schnittpunkt von Flüssigkeit und Festkörper mit den Koordinaten x_1, z_1 bezeichnet werden. Für jeden dieser Schnittpunkte stellt sich aufgrund der ortsabhängigen Steigung des Festkörpers und der durch die Lösung der YOUNG-LAPLACE-Gleichung vorgegebenen Form der Flüssigkeitskontur ein ortsabhängiger Randwinkel θ ein; (siehe dazu Abb. 4.3). Dieser Randwinkel θ ist lediglich, ein aufgrund der geometrischen Verhältnisse entstehender Randwinkel, der folglich nicht notwendigerweise die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung erfüllen muß.

Der Energieterm ΔF_1 für die oben dargestellte rauhe Oberfläche ergibt sich dadurch, daß in der Gl. (4.6), die ΔF_1 im Fall der glatten Oberfläche beschreibt, die Steighöhe x_1 durch die benetzte Bogenlänge s_1 ersetzt wird, die sich entlang des Profils des Festkörpers vom Punkt $x=0$ bis $x=x_1$ erstreckt.

$$\Delta F_1 = -s_1 (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \quad (4.20)$$

mit

$$s_1 = \int_0^{x_1} \sqrt{1 + \left[\frac{2\pi z_0}{l} \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \right]^2} dx \quad (4.20a)$$

Die Bogenlänge s_1 wird wie s_0 durch Gl. (4.19) mit Hilfe des SIMPSON Verfahrens numerisch berechnet. Lediglich die Integrationsgrenze ist in diesem Fall nicht gleich der Periodenlänge l , sondern gleich x_1 .

Die Differenz der beiden Grenzflächenenergien kann wiederum mit Hilfe der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung ersetzt werden, so daß sich ΔF_1 durch Gl. (4.20b) ergibt:

$$\Delta F_1 = -\gamma_l \cos \theta_y \int_0^{x_1} \sqrt{1 + \left[\frac{2\pi z_0}{l} \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \right]^2} dx \quad (4.20b)$$

Nach der numerischen Berechnung kann die Energieänderung ΔF_1 als Funktion des Schnittpunktes (x_1, z_1) durch Gl. (4.20b) bestimmt werden.

Die Änderung der Grenzflächenenergie ΔF_2 flüssig-gasförmig muß für den Fall der rauhen Oberfläche bestimmt werden. Dazu ist es zweckmäßig, zur Berechnung der Grenzflächenänderung den Benetzungsvorgang vom Referenzzustand aus zum Schnittpunkt (x_1, z_1) in zwei Teilschritte zerlegt zu betrachten.

Im ersten Schritt betrachtet man ein Schrumpfen der Flüssigkeitsoberfläche entlang der z -Achse vom Punkt $(x=0, z=0)$ bis zum Punkt $(x=0, z=z_1)$ um die Länge Δl_1 . Im zweiten Schritt steigt die Flüssigkeit vom Punkt $(x=0, z=z_1)$ bis zum Schnittpunkt des Flüssigkeitsspiegels mit der Wand $(x=x_1, z=z_1)$ und wird dabei um die Länge Δl_2 gedehnt. Die gesamte Grenzflächenänderung ist folglich proportional zur Längenänderung Δl_g :

$$\Delta l_g = (\Delta l_1 + \Delta l_2) \quad (4.21)$$

Die Längenänderung Δl_1 im ersten Schritt ist aufgrund der in Abb. 4.3 dargestellten Lage des Nullpunktes des Koordinatensystems gleich der z_1 -Koordinate des Schnittpunktes von Flüssigkeit und Festkörper mit negativem Vorzeichen.

$$\Delta l_1 = -z_1 = -\hat{z}(x_1) = -z_0 \left(1 - \cos \frac{2\pi x_1}{l}\right) \quad (4.22)$$

Die Längenänderung Δl_2 der Flüssigkeitsoberfläche aufgrund ihrer Krümmung im zweiten Schritt kann - wie im Fall der glatten Oberfläche - nach Gl. (4.11) berechnet werden, da diese lediglich vom Winkel ϕ_1 abhängt. Der Winkel ϕ_1 ist nach Gl. (4.4a) nur von der x-Koordinate des Schnittpunktes abhängig. Der für die raue Oberfläche von Null verschiedene z_1 -Wert bewirkt lediglich eine horizontale Verschiebung der Grenzfläche und liefert damit keinen Beitrag zur Dehnung der Flüssigkeitskontur.

$$\Delta l_2 = a \left(\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1} \right) \quad (4.11)$$

Die gesamte Änderung der Grenzfläche ergibt sich somit durch Einsetzen von (4.11) und (4.22) in Gl. (4.21). Da Δl_2 lediglich von ϕ_1 bzw. x_1 abhängt, kann ϕ_1 mit Gl. (4.4a) ersetzt werden, so daß für die gesamte Energieänderung ΔF_2 an der rauhen Festkörperoberfläche folgt:

$$\Delta F_2 = \gamma_l \left[a \left(\sqrt{2} - \sqrt{2 - \left(\frac{x_1}{a}\right)^2} \right) - z_1 \right] \quad (4.23)$$

$$\text{bzw.} \quad \Delta F_2 = \gamma_l \left[a \left(\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1} \right) - z_1 \right] \quad (4.23a)$$

ΔF_3 entspricht derjenigen Arbeit, die das System gegen das Schwerfeld beim Anstieg oder Absinken des Meniskus vom Referenzzustand aufbringen muß. Diese Arbeit ist gleich der potentiellen Energie der angehobenen oder verdrängten Flüssigkeit zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der z-Achse im Schwerfeld. Analog den Berechnungen von ΔF_2 ergeben sich auch für ΔF_3 mehrere Anteile, die verschiedene Bereiche der Flüssigkeit beschreiben. Insgesamt lassen sich drei Anteile finden.

$$\Delta F_3 = \Delta F_{31} + \Delta F_{32} + \Delta F_{33} \quad (4.24)$$

Der erste Term ΔF_{31} bezieht sich auf die Flüssigkeit im Bereich $0 \leq z \leq z_1$, die in die Poren der Oberfläche eindringt.

Der zweite Anteil ΔF_{32} beschreibt den Bereich von $z_1 \leq z \leq \infty$ unterhalb des Meniskus. Aus Abb. 4.3 wird ersichtlich, daß ΔF_{32} auch die Spitzen der Festkörperoberfläche im Bereich $z_1 \leq z \leq 2z_0$ als mit Flüssigkeit gefüllte

Volumina aufsummiert. Dieses zuviel gezählte Flüssigkeitsvolumen wird durch einen Korrekturterm ΔF_{33} berücksichtigt. Der Gravitationsterm ΔF_3 ist ebenfalls als Energie pro Längeneinheit in y-Richtung definiert, deshalb reduziert sich die Berechnung der einzelnen Flüssigkeitsvolumina auf die Berechnung ihrer Projektionsflächen in der x-z-Ebene.

Zur Berechnung von ΔF_{31} ist in Abb. 4.4 ein Ausschnitt der rauhen Oberfläche dargestellt, der das Volumen im Bereich $z = 0$ bis $z = z_1$ zeigt.

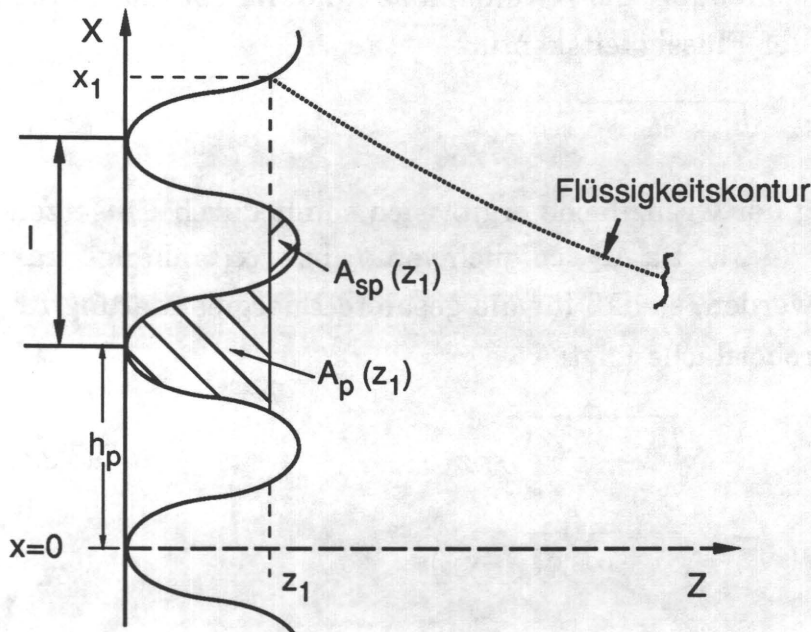


Abb. 4.4: Sinusförmige Oberfläche mit Porenfläche $A_p(z_1)$ und Spitzenfläche $A_{sp}(z_1)$

Man erkennt, daß die Fläche A_p eine Funktion des aktuellen Schnittpunktes (x_1, z_1) ist. Sie durchläuft innerhalb einer Periode der Festkörperrauigkeit alle Werte zwischen Null und der gesamten Fläche einer Einzelpore. Die potentielle Energie der Flüssigkeit innerhalb der Pore ergibt sich aus dem Produkt der Fläche $A_p(z_1)$, der Dichte $\Delta\rho$, der Erdbeschleunigung g und der Schwerpunkthöhe h_p der betrachteten Pore. Zur Berechnung der gesuchten potentiellen Energie pro Längeneinheit ΔE_p wird die Fläche A_p der Pore in der Zeichenebene bestimmt. Die Höhe h_p ist wegen der symmetrischen Form der Poren als ein ganzzahliges Vielfaches der Periodenlänge der Oberflächenrauigkeit darstellbar.

$$\Delta E_p = A_p(z_1) \Delta\rho g h_p \quad (4.25)$$

$A_p(z_1)$ läßt sich durch geeignete Integration der Festkörpergleichung \hat{z} berechnen.

$$A_p(z_1) = 2 \left(x_{s1} z_1 - \int_0^{x_{s1}} \hat{z} dx \right) \quad (4.26)$$

mit $x_{s1} = \frac{1}{2\pi} \arccos \left(1 - \frac{z_1}{z_0} \right) \quad (4.26a)$

Um die gesamte potentielle Energie der Flüssigkeit im Bereich $0 \leq z \leq z_1$ zu berechnen, muß über alle Poren unter Berücksichtigung der jeweiligen Schwerpunktshöhe h_p vom Referenzzustand ausgehend bis zum aktuellen Schnittpunkt von Flüssigkeit und Festkörper aufsummiert werden.

Wenn $n_p(x_1)$ die Gesamtanzahl der Poren im betrachteten Bereich sei, so ergibt sich ΔF_{31} als Summe der Einzelanteile ΔE_p zu:

$$\Delta F_{31} = A_p(z_1) \Delta \rho g \sum_{n=1}^{n_p} n l = A_p(z_1) \Delta \rho g l \frac{n_p (n_p + 1)}{2} \quad (4.27)$$

mit $h_p = n l$ und n : ganzzahlig
und $n_p(x_1)$: Gesamtzahl der gefüllten Poren zwischen Referenzzustand und DPK-Linie

Zur Berechnung von ΔF_{32} kann direkt die in Kapitel 4.1 hergeleitete Gl. (4.15) verwendet werden, die die potentielle Energie des Flüssigkeitsvolumens unterhalb des Meniskus beschreibt. Dieser Energieterm ist, wie im Fall der Längenänderung Δl der Flüssigkeitsoberfläche, lediglich von x_1 bzw. ϕ_1 abhängig, so daß der jeweilige z_1 -Wert keinen Einfluß auf ΔF_{32} hat. Mit Gl. (4.4) lautet dann $\Delta F_{32}(x_1)$:

$$\Delta F_{32} = \frac{\rho g a^3}{6} \left[\left(1 + \left(\frac{x_1}{a} \right)^2 \right) \sqrt{2 - \left(\frac{x_1}{a} \right)^2} - \sqrt{2} \right] \quad (4.28)$$

ΔF_{32} ist damit identisch mit dem gesamten ΔF_3 -Term nach Gl. (4.15a) für den Fall der glatten Festkörperoberfläche, die sich mit Gl. (4.4a) auf die Variable ϕ_1 umschreiben läßt. Es folgt somit für ΔF_{32} :

$$\Delta F_{32} = \frac{\rho g a^3}{6} \left[(2 - \cos \phi_1) \sqrt{1 + \cos \phi_1} - \sqrt{2} \right] \quad (4.28a)$$

Der Korrekturterm ΔF_{33} berücksichtigt das Volumen der Spitzen der Oberfläche im Bereich $z_1 \leq z \leq 2z_0$, das im Term ΔF_{32} als verdrängtes bzw. angehobenes Flüssigkeitsvolumen zuviel aufsummiert wurde. Um ΔF_{33} zu bestimmen, müssen - analog der Berechnung von ΔF_{31} - die Fläche A_{sp} einer einzelnen Spitze in Abhängigkeit des aktuellen z_1 -Wertes, deren jeweilige Schwerpunkthöhe h_{sp} und die gesamte Anzahl der Spitzen n_{sp} vom Referenzzustand bis zum Schnittpunkt x_1 bekannt sein.

Die Fläche A_{sp} wird wiederum durch geeignete Integration der Oberflächenfunktion \hat{z} bestimmt

$$A_{sp}(z_1) = 2 \left(\int_{x_{s1}}^{\frac{1}{2}} \hat{z} dx - \left(\frac{1}{2} - x_{s1} \right) z_1 \right) \quad (4.29)$$

Die Schwerpunkthöhen h_{sp} der Spitzen lassen sich als Vielfache der Periodenlänge darstellen:

$$h_{sp} = \left(m + \frac{1}{2} \right) l \quad ; m \text{ ganzzahlig}$$

Ist die Anzahl n_{sp} bekannt, so erhält man nach dem Aufsummieren der Schwerpunkthöhen der einzelnen Spitzen aus dem Produkt dieser Summe mit dem Spitzenvolumen und den Faktoren $\Delta\rho$ und g einen Ausdruck für ΔF_{33} .

$$\Delta F_{33} = - A_{sp}(z_1) \Delta\rho g l \frac{n_{sp}^2}{2} \quad (4.30)$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, daß dieser Term vom stets positiven Term ΔF_{32} subtrahiert werden muß.

Bildet man die Summe aller Einzelbeiträge der Energieterme ΔF_1 , ΔF_2 und ΔF_3 , so erhält man die gesamte Änderung der freien Energie ΔF als Funktion der Schnittpunktkoordinaten (x_1, z_1) .

Zur Beschreibung der Benetzung an einer rauhen Oberfläche ist es zweckmäßig, einen weiteren Randwinkel zu definieren, der die Steighöhe des Meniskus mit einem makroskopisch beobachtbaren Randwinkel verknüpft.

Die typischen Rauigkeitsamplituden realer Festkörperoberflächen liegen im Bereich einiger Mikrometer, so daß diese mit normalen lichtoptischen Instrumenten nicht mehr zu beobachten sind. Eine rauhe Festkörperoberfläche erscheint somit glatt und eben. Die makroskopisch beobachtbare Steighöhe \bar{x} eines Flüssigkeitsmeniskus an dieser scheinbar glatten Oberfläche entspricht dann der x -Koordinate der DPK-Linie. Die gemessene Steighöhe \bar{x} wiederum kann mit Hilfe der für den Fall der glatten Oberfläche hergeleiteten Gl. (4.4c) mit einem makroskopischen Randwinkel θ_m verknüpft werden.

$$\theta_m = 90^\circ - 2 \arcsin \frac{\bar{x}}{a \sqrt{2}} \quad (4.31)$$

Mit Hilfe von Gl. (4.31) ist es möglich, die Energieänderung $\Delta F(x_1)$ als Funktion des makroskopischen Randwinkels θ_m im Bereich von 0° bis 180° zu berechnen und darzustellen.

Für den Fall der glatten Oberfläche können zur Bestimmung der Minima der Funktion $\Delta F(\theta)$ die Nullstellen der ersten Ableitung der Funktion $\Delta F(\theta)$ bestimmt werden. Es zeigt sich, daß die erste Ableitung dann gleich Null wird, wenn θ gleich θ_y wird, d.h. die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung erfüllt ist. Für die oben beschriebene rauhe Oberfläche und die dafür hergeleiteten Beziehungen bezüglich der Änderung der freien Energie sind deren Minima nicht direkt zu bestimmen, da die Nullstellen der ersten Ableitung von ΔF nicht geschlossen darstellbar sind. Daß die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung dennoch auch für rauhe Oberflächen immer dann erfüllt ist, wenn Minima der freien Energie zu finden sind, wird im folgenden Kapitel gezeigt.

4.2.2 Ausschließende Geometriebedingungen

In Kap. 4.1 wurden Beziehungen hergeleitet, die eine Berechnung der Änderung der freien Energie als Funktion der Schnittpunktkoordinaten (x_1, z_1) der Drei-Phasen-Kontaktlinie erlauben. Mit Gl. (4.31) wurde weiterhin dieser Schnittpunkt mit einem makroskopischen Randwinkel verknüpft. Dieser makroskopische Winkel kann allgemein alle Werte zwischen 0° und 180° annehmen, wobei nach Gl. (4.4a) die Koordinate x_1 den Bereich der Festkörperoberfläche von $-a \leq x \leq a$ (a gleich Kapillarlänge) durchläuft.

Betrachtet man für alle möglichen Schnittpunkte x_1 von Flüssigkeit und Festkörperoberfläche die sich aus der Lösung der YOUNG-LAPLACE-Gleichung ergebende Form der Flüssigkeitskontur, so fällt auf, daß nicht alle x -Werte im Bereich $-a \leq x \leq a$ als Schnittpunkte in Frage kommen. Vielmehr treten Intervalle auf, in denen eine Berechnung zwar rechnerisch möglich, physikalisch aber offensichtlich unsinnig wird.

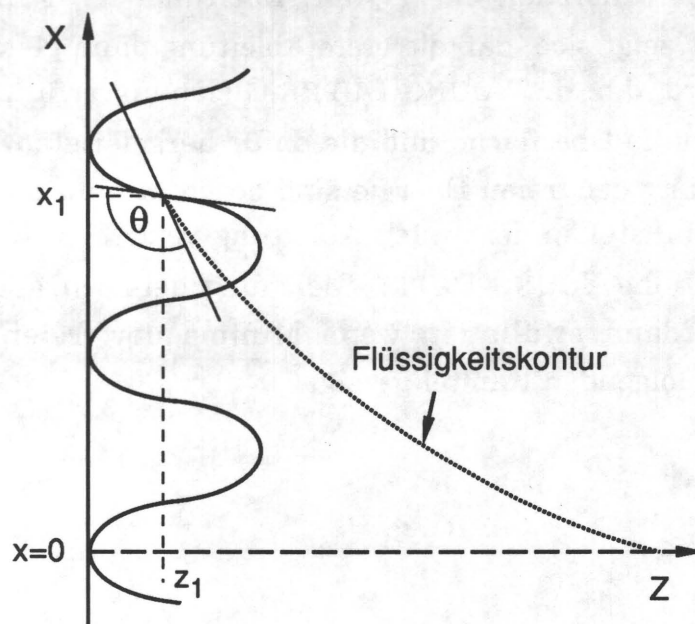


Abb. 4.5a: Drei-Phasenkontaktlinie an "verbotenem" Berührungspunkt

In Abb. 4.5a ist dazu die Drei-Phasen-Kontaktlinie ausschnittsweise für einen bestimmten x_1 -Wert schematisch dargestellt. Für diesen Schnittpunkt ergibt sich aus der Konturgleichung ein Verlauf der Flüssigkeitsoberfläche, der teilweise innerhalb des Festkörpers verläuft. Dies entspricht einem negativen

Randwinkel θ . Dieser Fall ist für eine reale Flüssigkeit sicher ausgeschlossen, so daß eine Berechnung von ΔF für diesen Schnittpunkt nicht sinnvoll ist. Bei den folgenden Berechnungen von ΔF als Funktion der Schnittpunktkoordinaten (x_1, z_1) sind folglich die Werte ausgeschlossen, für die θ Werte kleiner 0° annimmt.

Zusätzlich zu der oben dargestellten Bedingung existiert ein zweites Kriterium, das bestimmte Bereiche der Festkörperoberfläche als mögliche Schnittpunkte ausschließt. In Abb. 4.5b ist dazu die Kontaktzone von Festkörper und Flüssigkeit an einem anderen Schnittpunkt dargestellt, für den ebenfalls eine Berechnung ausgeschlossen werden muß.

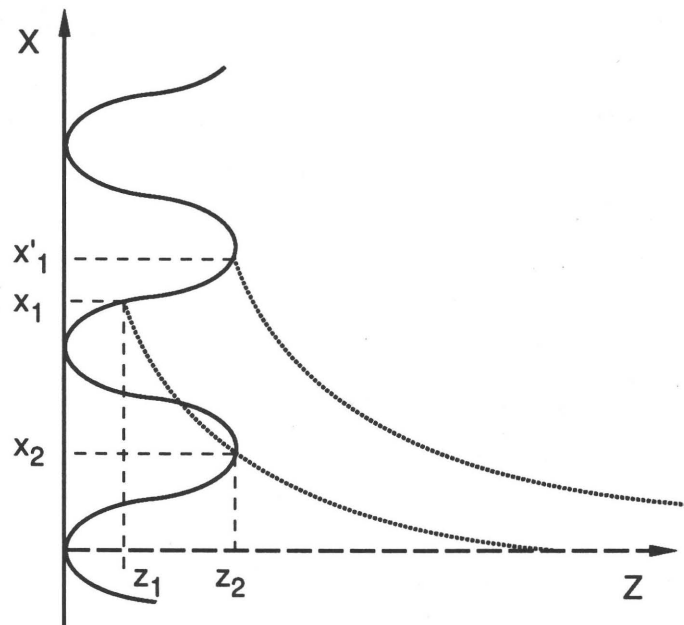


Abb. 4.5b: Flüssigkeitskontur bei doppelter Berührung des Festkörpers

Wie aus Abb. 4.5b ersichtlich ist, kommt es bei einem Übergang der DPK-Linie von dem mit der Koordinate (x'_1, z'_1) bezeichneten Schnittpunkt zu einem tieferliegenden Schnittpunkt bei (x_1, z_1) zu einem weiteren Kontakt zwischen Festkörper und Flüssigkeitskontur am Punkt mit den Koordinaten (x_2, z_2) . Bei einer zweiten Berührung von Flüssigkeit und Festkörper aber kann der "abgeschnittene" obere Flüssigkeitsteil nicht mehr als zur Flüssigkeitskontur zugehörig behandelt werden. Der neue Schnittpunkt liegt dann bei Punkt (x_2, z_2) .

Das bedeutet, daß der oben dargestellte Übergang von x_1' nach x_1 nicht möglich ist. Vielmehr kommt es beim Entstehen des zweiten Schnittpunktes zu einem Sprung der DPK-Linie, der eine spontane Veränderung des makroskopisch beobachtbaren Randwinkels verursacht. Dieses "Springen" der Dreiphasenkontaktlinie kann auch bei der experimentellen Bestimmung von Vorrück- und Rückzugswinkel beobachtet werden.

Die durch die beiden geschilderten Kriterien betroffenen Bereiche der Festkörperoberfläche werden im weiteren bei den Berechnungen nicht berücksichtigt, so daß "verbotene" Bezirke auf der Festkörperoberfläche entstehen, die als Orte der DPK-Linie nicht erlaubt sind. Die Lage und Größe dieser Bereiche ist von der äußeren Gestalt der Oberfläche und der jeweiligen Krümmung der Flüssigkeitskontur abhängig. Das bedeutet, mit wachsender Rauhtiefe nimmt die Größe der verbotenen Bezirke zu. Ebenso wachsen die Bezirke, wenn der Randwinkel θ_m gegen Werte von 0° bzw. 180° strebt, da dadurch die Krümmung der Flüssigkeitskontur und damit die Möglichkeit eines zweiten Schnittpunktes zunimmt. Neben diesen Einflußgrößen wird nach Gl. (4.4) die Form der Flüssigkeitskontur durch die Kapillarlänge a beeinflusst. Das bedeutet, daß auch die in dieser Konstanten zusammengefaßten physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit, Oberflächenspannung und Dichte, in die Ausbildung der verbotenen Bereiche eingehen.

Die Auswirkungen der verbotenen Bereiche auf die Stabilität von Benetzungszuständen wird in den weiteren Kapiteln in Abhängigkeit des Randwinkels θ_y und der Rauheitsparameter aufgezeigt.

4.2.3 Metastabile Zustände und Energiebarrieren

Im Kapitel 4.2.1 wurden Gleichungen hergeleitet, die es erlauben, die Änderung der freien Energie ΔF an einer rauhen Oberfläche als Funktion eines makroskopisch beobachtbaren Randwinkels θ_m zu berechnen. In Kap. 4.2.2 wurden darüber hinaus Bereiche der Festkörperoberfläche charakterisiert, die nicht als Berührungspunkte von Flüssigkeit und Festkörper zugelassen sind. Im folgenden werden an Hand von verschiedenen, gerechneten Beispielen die Konsequenzen aus den Rauigkeiten der Modelloberfläche dargestellt. Dazu werden die Materialeigenschaften der beteiligten Phasen, nämlich der YOUNG'sche Randwinkel θ_y der Flüssigkeit und die Rauigkeit des benetzten Festkörpers, dargestellt durch die Amplitude z_0 und die Periodenlänge l bzw. durch den nach Gl. (4.17a) aus z_0 und l errechneten Rauigkeitsfaktor r , variiert und die errechneten Randwinkelwerte aufgezeigt.

Abb. 4.6 zeigt die Berechnung der freien Energie an zwei unterschiedlich rauhen Oberflächen mit identischem Wert des Faktors r für die gleiche Flüssigkeit, die eine Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zur umgebenden Gasphase von 1g/cm^3 und einer Oberflächenspannung von 50mN/m aufweist. Der Wert θ_y ist in beiden Fällen gleich 45° . Die Rauigkeitsparameterwerte lauten $z_0 = 20\mu\text{m}$ und $l = 100\mu\text{m}$ sowie $z_0 = 10\mu\text{m}$ und $l = 50\mu\text{m}$. Der Rauigkeitsfaktor ist nach Gl. (4.17a) mit $r=s_0/l$ zu berechnen und ist demnach für beide Oberflächen ca. 1,32. Zum Vergleich ist die Änderung der freien Energie für eine glatte Oberfläche bei sonst identischen Parameterwerten mit in der Abbildung 4.6 dargestellt.

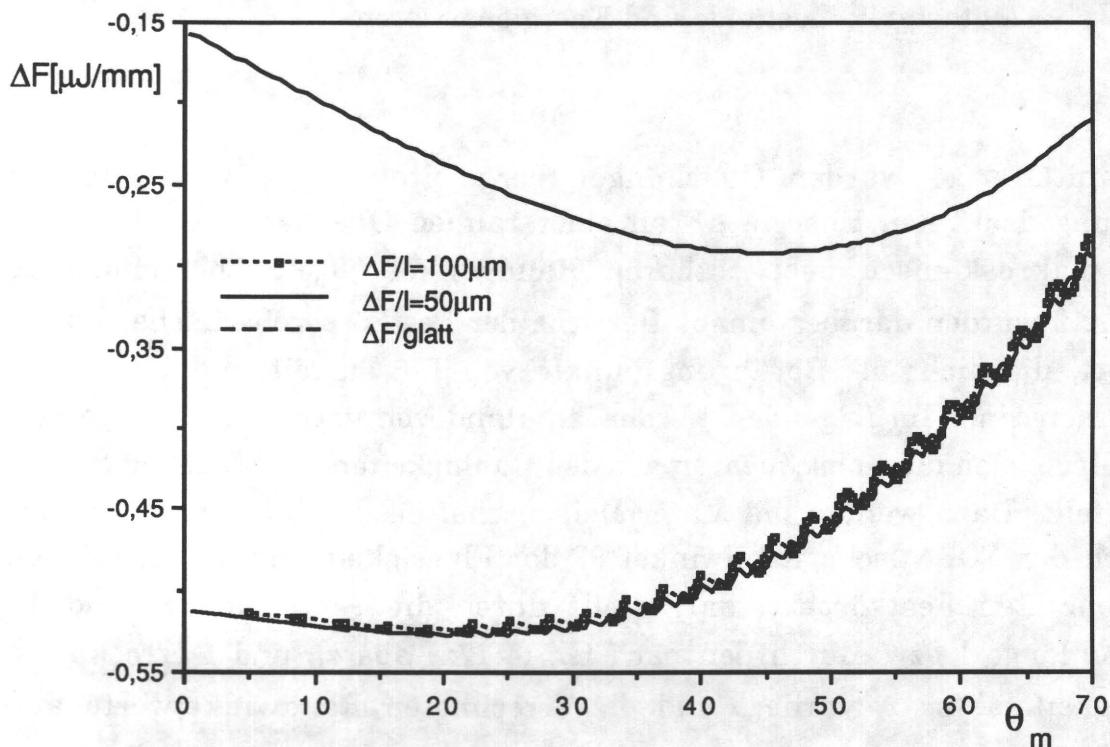


Abb. 4.6: $\Delta F(\theta_m)$ bei $\theta_y = 45^\circ$ für eine glatte und zwei rauhe Oberflächen mit gleichem Rauigkeitsfaktor r ca. 1,32 mit a) $z_0 = 20 \mu\text{m}$, $l = 100 \mu\text{m}$ und b) $z_0 = 10 \mu\text{m}$, $l = 50 \mu\text{m}$

Der Verlauf der freien Energie für die rauhen Oberflächen ist gegenüber der glatten Oberfläche stark verändert. Der Randwinkel θ_m , für den das System das absolute Minimum der freien Energie annimmt, ist für den Fall der glatten Oberfläche gleich dem YOUNG'schen Winkel bei 45° . Für die beiden rauhen Festkörper liegt das Minimum bei einem etwas niedrigeren Wert. Dieser Wert des Winkels θ_e ist gleich dem Winkel θ_w , der durch die WENZEL-Gleichung Gl. (2.4a) berechnet werden kann.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (2.4a)$$

Da nach Gl. (4.17a) der Faktor r für die berechneten Oberflächen gleich dem Quotienten aus der Bogenlänge s_0 und der Periodenlänge l ist, ist der Winkel θ_w für beide Fälle identisch.

In Abb. 4.7 ist ΔF als Funktion des Randwinkels θ_m für verschiedene YOUNG'sche Randwinkel θ_y bei konstanter Rauigkeit der Oberfläche mit den Parameterwerten $z_0=10\mu\text{m}$ und $l=100\mu\text{m}$ dargestellt. Ein Teil der Kurven zeigt absolute Minima von $\Delta F(\theta_m)$, deren Lage durch Gl. (2.4a) berechnet werden kann.

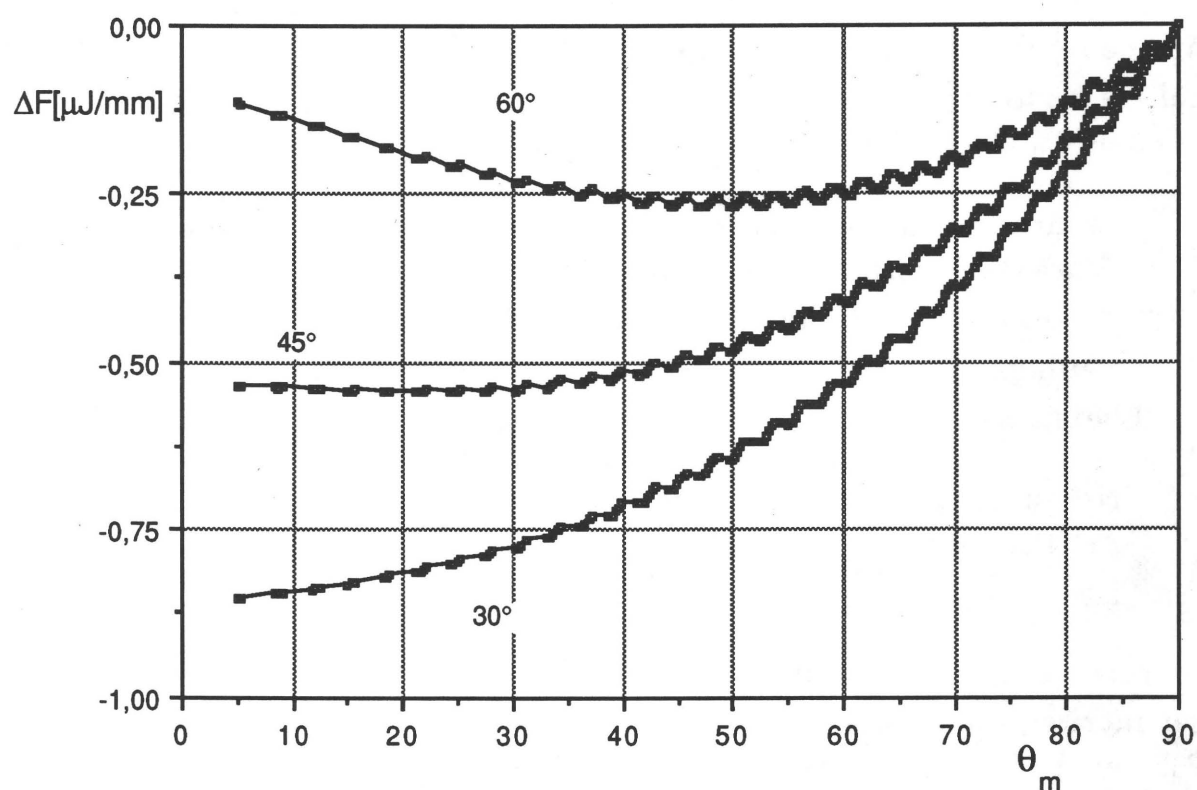


Abb. 4.7: $\Delta F(\theta_m)$ für verschiedene YOUNG'sche Randwinkel θ_y bei konstanter Rauigkeit

Für die Fälle, in denen kein absolutes Minimum vorhanden ist, ergibt das Produkt von r und $\cos \theta_y$ eine Zahl größer 1 oder kleiner -1, so daß durch die WENZEL-Gleichung Gl. (2.4a) kein Gleichgewichtsrandwinkel definiert ist. Festzustellen ist, daß die grundsätzliche Form der Funktion $\Delta F(\theta_m)$ lediglich durch den YOUNG'schen Winkel θ_y und den Rauigkeitsfaktor r beeinflusst wird. Die absoluten Abmessungen und die Form der Rauigkeiten sind bei den zwei untersuchten Modelloberflächen für die Lage eines vorhandenen Gleichgewichtsrandwinkels nicht relevant.

Neben den absoluten Energieminima existieren in Abb. 4.6 und Abb. 4.7 eine Vielzahl von lokalen Minima für verschiedene Randwinkel θ_m , die durch Energiebarrieren unterschiedlicher Höhe getrennt sind. Die Höhe der Energiebarrieren nimmt mit wachsendem Abstand vom absoluten Minimum ab, so daß ein kleinster und ein größter Randwinkelwert existiert, für den noch ein lokales Minimum der freien Energie ΔF innerhalb einer Periodenlänge l zu finden ist. Die Nebenminima sind auch dann vorhanden, wenn kein Gleichgewichtsrandwinkel θ_e existiert.

Aus den Abb. 4.6 und Abb. 4.7 gezeigten Beispielen lassen sich zwei allgemein gültige Charakteristika der freien Energie als Funktion des makroskopischen Winkels θ_m ableiten.

1. Es findet sich unabhängig von der Ausbildung der lokalen Minima ein charakteristischer Verlauf der freien Energie ΔF als Funktion des makroskopischen Randwinkels θ_m , der unabhängig von der Art der Rauigkeiten ist. Dieser Verlauf wird im folgenden als "Einhüllende" bezeichnet.
2. Neben der Form der Einhüllenden ergeben sich lokale Minima als eine Art Feinstruktur der Funktion $\Delta F(\theta_m)$, die der Einhüllenden überlagert ist.

Betrachtet man die Position der lokalen Minima als Funktion des Ortes genauer, so findet man, daß sich ein Minimum genau dort innerhalb einer Pore ausbildet, an der der Winkel θ zwischen Flüssigkeitskontur und der Festkörperoberfläche an der Dreiphasenkontaktlinie gleich dem YOUNG'schen Randwinkel θ_y wird. In Abb. 4.8 ist dazu beispielhaft der Verlauf von ΔF und des Randwinkels θ als Funktion des Schnittpunktes von Festkörper und Flüssigkeit für eine Periodenlänge l ausschnittsweise dargestellt.

Der YOUNG'sche Winkel beträgt in diesem Beispiel 45° . Wie oben beschrieben, nimmt der Verlauf von ΔF ein Minimum innerhalb der dargestellten Periodenlänge genau dann an, wenn der Randwinkel θ gleich θ_y wird.

Neben dieser Minimalposition der freien Energie ΔF findet sich innerhalb der Pore ein zweiter Ort, an dem θ gleich θ_y wird. Für diese Position existiert ein lokales Maximum von ΔF . Damit wird deutlich, daß innerhalb der Pore nur eine energetisch stabile Position der DPK-Linie existiert.

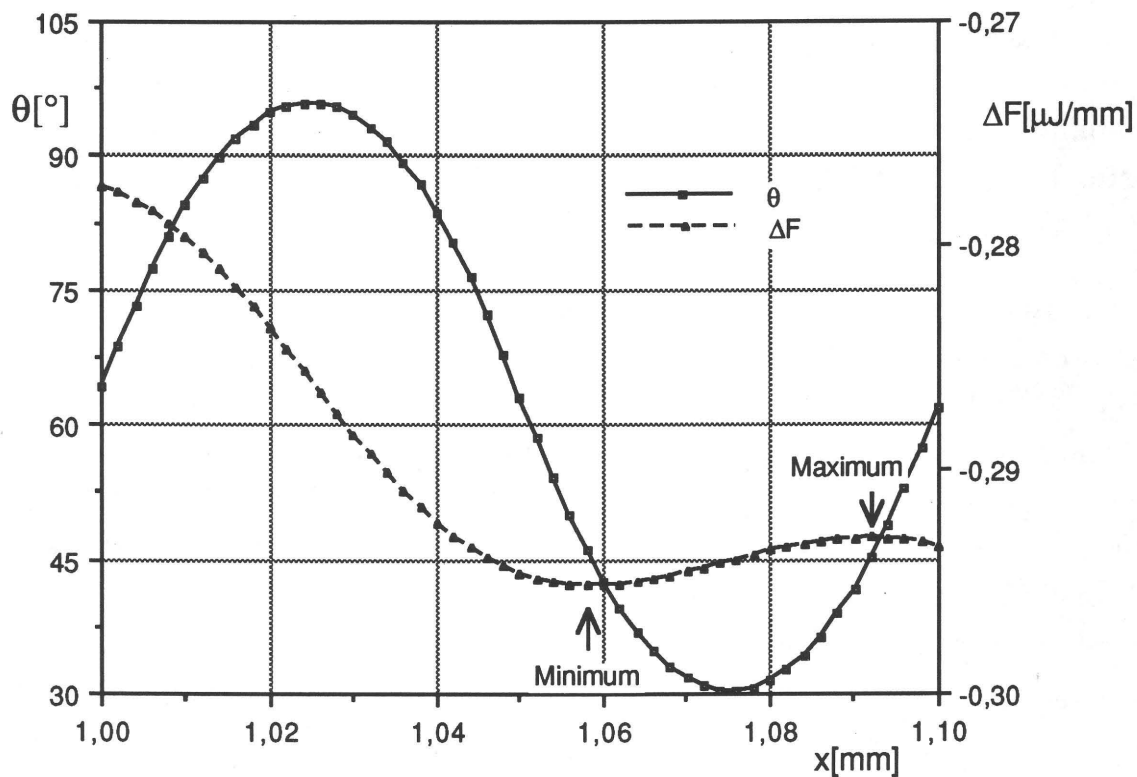


Abb. 4.8: Position eines lokalen Minimums von ΔF innerhalb einer Periodenlänge l

Die Tatsache, daß ΔF ein Minimum einnimmt, wenn θ gleich θ_y ist, bestätigt die Gültigkeit der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung auch an rauen Oberflächen. Die YOUNG-DUPRÉ-Gleichung ist somit auch an einer rauen Oberfläche eine notwendige Randbedingung für mögliche Minima der freien Energie. Ihr Gültigkeitsbereich ist aber im Gegensatz zum Fall der ideal glatten Festkörperoberfläche auf mikroskopische Bereiche beschränkt.

Durch die Existenz der lokalen Minima ist das Phänomen der Vielzahl von stabilen makroskopischen Randwinkeln an einer rauen Oberfläche zu erklären, ohne daß die Gültigkeit der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung verletzt wird.

Die für einen Minimalzustand nötige Ausbildung des YOUNG'schen Winkels θ_y ist nach dem o.g. von der vorliegenden Porengeometrie der benetzten Festkörperoberfläche abhängig. Die Anzahl der möglichen Minima ist folglich auch von der Anzahl der vorhandenen Poren im Bereich der Festkörperoberfläche von $a \geq x_1 \geq -a$ abhängig, die als Position der DPK-Linie in Frage kommen. Daraus folgt, daß bei konstantem r mit kleiner werdender Periodenlänge l die Anzahl der lokalen Minima wächst.

Die Höhe der Energiebarrieren ist - wie aus Abb. 4.6 ersichtlich - außer von dem jeweiligen Wert θ_m auch von dem Absolutwert der Rauigkeitsamplitude z_0 abhängig. Diese Tatsache ist dadurch begründet, daß die Variation des Oberflächenterms ΔF_2 nach Gl. (4.22) und Gl. (4.23) beim Durchlaufen der DPK-Linie einer Periodenlänge von der Höhe z_0 abhängt.

Die verbotenen Bereiche, die aufgrund der ausschließenden Geometriebedingungen entstehen, wachsen an, wenn die Krümmung der Flüssigkeitskontur zunimmt. D. h., die Benetzungszustände für Randwinkel θ_m gegen 0° oder aber gegen 180° werden besonders durch die Geometriebedingung beeinflusst. In Abb. 4.9 ist dazu das Beispiel aus Abb. 4.6 für $\theta_y = 45^\circ$ mit einem erhöhten z_0 -Wert von $100\mu\text{m}$ dargestellt. Der Faktor r beträgt in diesem Beispiel ca. 8,62. Nach der WENZEL-Gleichung existiert für diese stark aufgeraute Oberfläche kein Gleichgewichtsrandwinkel.

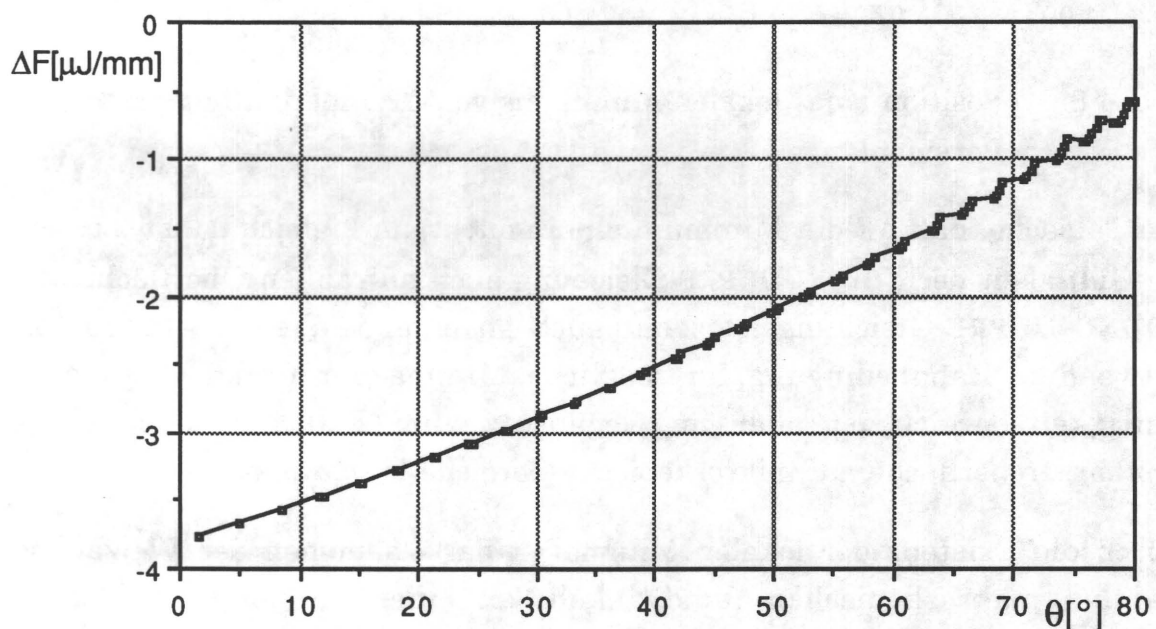


Abb. 4.9: $\Delta F(\theta_m)$ für $z_0 = 100\mu\text{m}$, $l = 100\mu\text{m}$, $r = 8,62$ und $\theta_y = 45^\circ$

Man erkennt beim Vergleich der beiden Darstellungen Abb. 4.6 und Abb. 4.9, daß die Energiebarrieren für kleine Randwinkel in beiden Beispielen durch die Ausdehnung der verbotenen Bereiche gestört sind, so daß in diesem Bereich keine lokalen Minima mehr vorhanden sind. Für das Beispiel mit der höheren Rauigkeit in Abb. 4.9 verstärkt sich dieser Effekt in der Art, daß eine wachsende Zahl der Minima mit steigenden θ_m -Werten verschwindet.

Trotzdem sind auch für diesen Fall noch lokale Minima bei makroskopischen Randwinkeln um ca. 90° vorhanden. D.h., es existieren für diese stark aufgerauhte Oberfläche stabile Benetzungszustände mit von Null verschiedenen θ_m -Werten. An diesem Beispiel wird deutlich, daß der Umstand, daß an einer rauhen Oberfläche kein Gleichgewichtswinkel θ_e zu finden ist, für sich allein keine hinreichende Voraussetzung für ein spontanes Spreiten der benetzenden Flüssigkeit auf der rauhen Oberfläche ist.

4.2.4 Ein erweitertes Rauigkeitsmodell

In Kap. 4.2.3 wurden die Benetzungszustände an einer rauhen Oberfläche berechnet, die einen einfach sinusförmigen Verlauf nach Gl. (4.17) aufweist. Im folgenden werden ein erweitertes Rauigkeitsmodell und dessen Konsequenzen auf die möglichen Randwinkelwerte beschrieben. Das erweiterte Oberflächenmodell ist in Abb. 4.10 dargestellt und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\hat{z}_d(x) = z_0 \left(2 - \cos \frac{2\pi x}{l} - \cos \frac{4\pi x}{l} \right) \quad (4.32)$$

Die Oberfläche setzt sich aus zwei unterschiedlichen Porenarten zusammen, die verschiedene maximale Steigungswinkel α_{\max} und verschiedene Porentiefen aufweisen.

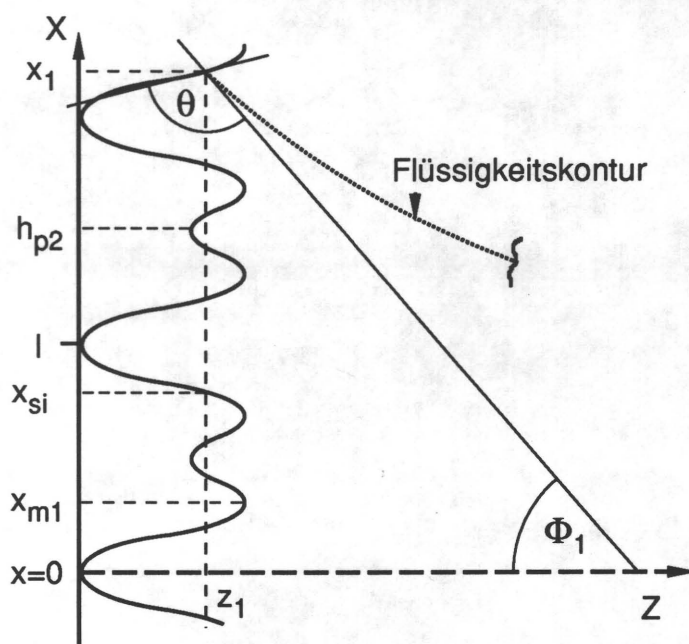


Abb. 4.10: Erweiterte Modelloberfläche

Der Rauigkeitsfaktor r ergibt sich wiederum aus dem Quotienten von s_0 und l wobei die Bogenlänge s_0 durch numerische Integration von Gl. (4.18) bestimmt wird.

Zur Berechnung der Energieterme ΔF_1 und ΔF_2 können die für die einfach sinusförmige Oberfläche hergeleiteten Gl. (4.20) bis Gl. (4.23) verwendet werden

Dazu muß lediglich die Oberflächenfunktion des einfach sinusförmigen Oberflächenmodells $\hat{z}(x)$ durch den entsprechenden Ausdruck der erweiterten Modelloberfläche $\hat{z}_d(x)$ ersetzt werden.

Der Gravitationsterm ΔF_3 muß dagegen der neuen Oberfläche angepaßt werden. Wie im Fall der einfachen Oberfläche setzt sich ΔF_3 nach Gl. (4.24) aus drei additiven Anteilen zusammen.

$$\Delta F_3 = \Delta F_{31} + \Delta F_{32} + \Delta F_{33} \quad (4.24)$$

Der Term ΔF_{31} bezieht sich auf die Flüssigkeit im Bereich $z = 0$ bis $z = z_1$, d.h. auf die Flüssigkeit, die in die Poren der Oberfläche eindringt. Zur Berechnung von ΔF_{31} müssen die unterschiedlichen Porenarten berücksichtigt werden. Aufgrund der zweidimensionalen Betrachtung werden dazu nicht die Porenvolumina, sondern die Flächenanteile in der Zeichenebene berechnet. Für die neue Oberfläche ergeben sich somit zwei unterschiedliche Porenflächen, $A_{p1}(z_1)$ der größeren und $A_{p2}(z_1)$ der kleineren Pore, die durch geeignete Integration der Oberflächenfunktion \hat{z}_d berechnet werden.

Zur Berechnung der beiden Porenflächen müssen die Werte x_{si} bekannt sein. x_{si} sind die x -Werte innerhalb des Bereiches $0 \leq x \leq 1$, für die gilt: $\hat{z}_d(x_{si}) = z_1$. Diese Werte können nicht direkt als Funktion des z_1 -Wertes berechnet werden, da die Umkehrfunktion von $\hat{z}_d(x)$ nicht geschlossen darstellbar ist. Die Berechnung kann aber durch eine numerische Nullstellenberechnung der Funktion $\zeta(x)$, die wie folgt definiert ist, erfolgen.

$$\zeta(x) = \hat{z}_d(x) - z_1 \quad \text{mit} \quad \zeta(x_{si}) = 0 \quad (4.35)$$

Die Anzahl der Nullstellen ist vom z_1 -Wert abhängig. Es existieren für Werte $z_1 < 2 z_0$ zwei Nullstellen und für Werte $z_1 > 2 z_0$ vier Nullstellen x_{si} . Der Index i numeriert die einzelnen Nullstellen in der Reihenfolge ihres Auftretens von $x = 0$ bis $x = 1$ durch.

Zur Berechnung der beiden Flächen muß diese Fallunterscheidung berücksichtigt werden. Der Wert x_{m1} ist in Abb. 4.10 dargestellt. Die Ausdrücke für A_{p1} und A_{p2} lauten dann:

$$A_{p1}(z_1) = 2 \left[(2z_0 - z_1) x_{s1} - \frac{1}{4\pi} \left(\sin \frac{4\pi x_{s1}}{l} + 2 \sin \frac{2\pi x_{s1}}{l} \right) \right] \quad (4.33)$$

$$A_{p2}(z_1) = 2 \left[(2z_0 - z_1) \left(\frac{1}{2} - x_{p2} \right) + \frac{1}{4\pi} \left(\sin \frac{4\pi x_{p2}}{l} + 2 \sin \frac{2\pi x_{p2}}{l} \right) \right] \quad (4.34)$$

mit
$$x_{p2} = \begin{cases} x_{s2} & \text{für } z_1 \geq 2z_0 \\ x_{m1} & \text{für } z_1 < 2z_0 \end{cases}$$

Um die Energie ΔF_{31} zu berechnen, müssen alle Poren unter Berücksichtigung der jeweiligen Schwerpunktshöhe h der Pore vom Referenzzustand ausgehend bis zum aktuellen Schnittpunkt von Flüssigkeit und Festkörper aufsummiert werden. Da beide Porenarten, wie im Falle der einfach sinusförmigen Oberfläche, einen symmetrischen Verlauf um ihren tiefsten Punkt aufweisen, sind die Schwerpunktshöhen h_{p1} und h_{p2} für beide Poren unabhängig vom jeweiligen z_1 -Wert konstant und gleich der x -Koordinate des tiefsten Punktes. Wenn $n_{p1}(x_1)$ die Gesamtanzahl der großen Poren und $n_{p2}(x_1)$ die Gesamtanzahl der kleinen Poren im betrachteten Bereich ist, so ergibt sich ΔF_{31} zu:

$$\Delta F_{31} = \Delta \rho g \left(A_{p1} \sum_{n=1}^{n_{p1}} n l + A_{p2} \sum_{n=1}^{n_{p2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) l \right)$$

$$\Rightarrow \Delta F_{31} = \Delta \rho g l \left[A_{p1} \frac{n_{p1}(n_{p1}+1)}{2} + A_{p2} n_{p2}^2 \right] \quad (4.36)$$

mit
$$h_{p1} = n l \text{ und } h_{p2} = \left(m + \frac{1}{2} \right) l ; m, n \text{ ganzzahlig} \quad (4.36a)$$

 h_{p1} : Schwerpunktshöhe der großen Pore
 h_{p2} : Schwerpunktshöhe einer kleinen Pore

Die Flüssigkeitsmenge zwischen $z=z_1$ und $z=\infty$ wird durch die Terme ΔF_{32} und ΔF_{33} beschrieben. Der Anteil ΔF_{32} ist dabei, wie schon weiter oben erwähnt, unabhängig von der Form der Oberfläche und kann deshalb mit Gl. (4.28) - wie im Fall der einfachen Oberfläche - bestimmt werden.

Der Korrekturterm ΔF_{33} berücksichtigt das zuviel gezählte Volumen der Festkörperoberfläche zwischen z_1 und z_{\max} , wobei z_{\max} der maximale z -Wert der Funktion \hat{z}_d ist. Um ΔF_{33} zu bestimmen, muß die Fläche A_{sp} der Spitzen innerhalb einer Periodenlänge l bekannt sein. Die Berechnung der Fläche A_{sp} geschieht analog zu dem Vorgehen bei der einfach sinusförmigen Oberfläche.

$$A_{sp}(z_1) = k \left[\int_{x_{s1}}^{x_{s2}} \hat{z}_d dx - (x_{s2} - x_{s1}) z_1 \right] \quad (4.37)$$

$$\text{mit } k = \begin{cases} 2 & \text{für } z_1 \geq z_0 \\ 1 & \text{für } z_1 < z_0 \end{cases}$$

Zur Berechnung dieses Volumens müssen die Nullstellen x_{si} als Integrationsgrenzen eingesetzt werden. Deshalb muß wie für ΔF_{31} eine Fallunterscheidung zwischen Benetzungszuständen mit z_1 -Werten kleiner oder größer 2 z_0 getroffen werden. Der Vorfaktor k beinhaltet die o.g. Fallunterscheidung für den jeweiligen z_1 -Wert.

Die Schwerpunkthöhe h_{sp} des Spitzenvolumens ist aufgrund der symmetrischen Form der Oberfläche des aktuellen z_1 -Wertes konstant und kann als Vielfaches der Periodenlänge l ausgedrückt werden. Es folgt damit für h_{sp} :

$$h_{sp} = \left(n + \frac{1}{2}\right) l ; n \text{ ganzzahlig}$$

Ist die gesamte Anzahl der Spitzenvolumina n_{sp} vom Referenzzustand bis zum Schnittpunkt x_1 bekannt, so erhält man durch Aufsummieren der Schwerpunkthöhen und Multiplizieren mit A_{sp} aus Gl. (4.37), $\Delta\rho$ und g den folgenden Ausdruck für ΔF_{33} :

$$\Delta F_{33} = - A_{sp}(z_1) \Delta\rho g l \frac{n_{sp}^2}{2} \quad (4.38)$$

Mit Hilfe der Beziehungen, Gl. (4.28), Gl. (4.36) und Gl. (4.38) für den Gravitationsterm und den weitgehend unveränderten Anteilen ΔF_1 und ΔF_2 kann die gesamte Änderung der freien Energie an der erweiterten Oberfläche für die einfache Benetzung berechnet werden.

Im folgenden soll mittels eines Vergleichs zweier Beispiele dargestellt werden, daß durch die Berechnungen an dem erweiterten Modell neue Information über die Ausbildung stabiler Benetzungszustände an rauen Oberflächen gewonnen werden können.

Abb. 4.11 zeigt den Verlauf von $\Delta F(\theta_m)$ für die erweiterte Oberflächenstruktur mit Parameterwerten γ_l , $\Delta\rho$ und θ_y , die mit denen des in Abb. 4.6 gezeigten Beispiels identisch sind. Die Periodenlänge l ist für die erweiterte Oberfläche gegenüber der einfach sinusförmigen Oberfläche verdoppelt, so daß im Bereich

der DPK-Linie von $-a \leq x_1 \leq +a$ die Summe der kleinen und der großen Poren des erweiterten Modells gleich der Summe der Poren des einfach sinusförmigen Modells ist. Die Amplitude z_0 ist so angepaßt, daß der Rauigkeitsfaktor r in beiden Fällen ca. 1,32 beträgt.

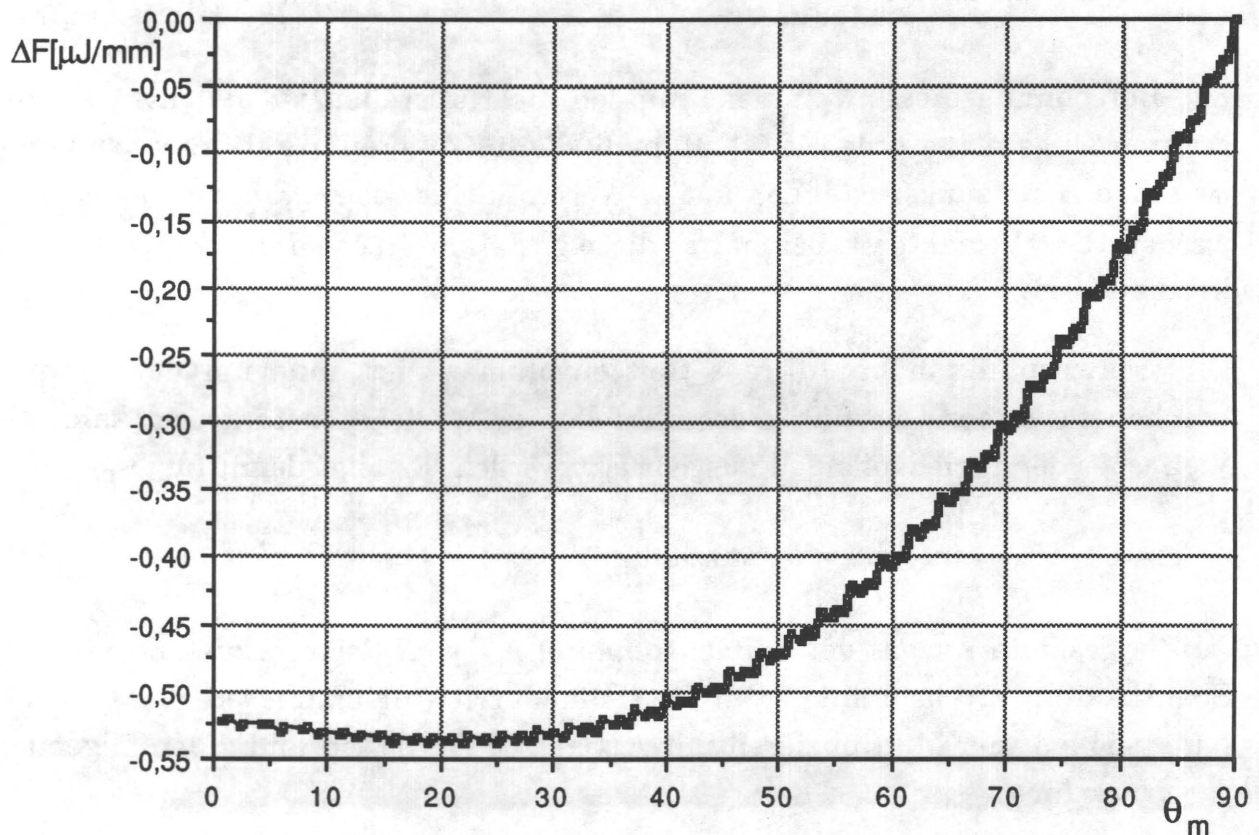


Abb. 4.11: $\Delta F(\theta_m)$ an erweiterter Oberfläche mit $l = 100 \mu\text{m}$ und $z_0 = z_0(r \approx 1,32)$ und $\theta_y = 45^\circ$

Bei identischen Werten des YOUNG'schen Winkels θ_y und des Faktors r folgt nach Gl. (2.4), daß beide Kurven den gleichen Gleichgewichtsrandwinkel θ_e von ca. 22° aufweisen.

Betrachtet man die vorhandenen lokalen Minima in beiden Fällen, so zeigen sich dagegen einige charakteristische Unterschiede zwischen den Verläufen. Die mögliche Anzahl der Minima ist aufgrund der gewählten Parameter in beiden berechneten Fällen gleich. In Abb. 4.6 erkennt man, daß an der einfach sinusförmigen Oberfläche die lokalen Minima für niedrige θ_m -Werte in der Nähe des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e stark gestört sind. Durch die verbotenen Bereiche sind die Energiebarrieren zwischen den einzelnen Zuständen nicht vollständig ausgebildet. Für die makroskopischen Randwinkel, die zu diesen Minima korrespondieren, bedeutet dies, daß diese Winkel nicht stabil sind. Mit

wachsenden θ_m -Werten nehmen diese Störungen ab, so daß stabile Zustände entstehen können. Die Ausdehnung dieser stabilen Zustände wird für θ_m -Werte, die oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e liegen, durch die kleiner werdenden Energiebarrieren begrenzt. Die lokalen Minima reichen in diesem Beispiel bis zu Randwinkelwerten von ca. 80° .

Im Falle der erweiterten Oberfläche dagegen existieren lokale Minima mit ausgebildeten Energiebarrieren über den Randwinkelbereich von 0° bis 90° . Betrachtet man die örtliche Position der Dreiphasenkontaktlinie bei den entstehenden Minima in dem genannten Randwinkelbereich genauer, so erkennt man, daß sich stabile Zustände für Randwinkelwerte in der Nähe des Gleichgewichtswinkels θ_e nur an der kleinen Pore ausbilden, während an der größeren Pore aufgrund der ausschließenden Geometriebedingungen die Ausbildung der Energiebarrieren vollständig gestört ist.

Auch im Randwinkelbereich oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e existieren stabile Zustände. Für wachsende Randwinkel verschwinden dabei die Minima an der kleinen Pore, da die Energiebarrieren gegen Null gehen. Dagegen werden durch den kleiner werdenden Einfluß der verbotenen Bereiche lokale Minima an der großen Pore möglich.

Aus dem oben gesagten folgt eine wesentlich stärker ausgeprägte Stabilität von lokalen Minima an der erweiterten Oberfläche. Die Einführung unterschiedlicher Arten von Rauigkeiten einer benetzten Oberfläche führt zu einer Vergrößerung des Bereiches von stabilen Randwinkelwerten und damit zur Erhöhung der resultierenden Randwinkelhysterese. Die Anzahl der tatsächlich ausgeprägten Minima, genauer die Dichte der lokalen Minima, in diesem Bereich ist nicht größer, da es nicht an jeder Porenart zur Ausbildung eines Energieminimums kommt.

Aus dem Vergleich der Berechnungen an beiden Modelloberflächen lassen sich deutliche Unterschiede bezüglich Ausbildung von stabilen Randwinkeln aufzeigen. Die gestellte Aufgabe der Modellrechnungen, die Randwinkelhysterese an realen, i.a. stochastisch aufgerauten Oberflächen zu beschreiben, ist deshalb durch das erweiterte Modell besser zu erfüllen.

Die im folgenden Kapitel durchgeführte Parameterstudie wird am erweiterten Modell für den Fall der einfachen Benetzung für verschiedene Randwinkel θ_y und Rauigkeiten durchgeführt. Der Einfluß der weiteren Materialparameter, der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ und der Oberflächenspannung γ_l der Flüssigkeit sind

gegenüber den beiden Einflußgrößen, YOUNGscher Randwinkel θ_y und Rauheitsfaktor r , vergleichsweise gering, so daß auf eine Diskussion in dieser Arbeit nicht eingegangen wird.

4.2.5 Diskussion der einfachen Benetzung an rauen Modelloberflächen

In Kapitel 4.2.1 und 4.2.4 wurden zwei Modelloberflächen vorgestellt, die es erlauben, die Benetzungsverhältnisse an rauen Oberflächen ansatzweise zu berechnen. Mit beiden Modellen kann der Verlauf der freien Energie als Funktion des makroskopischen Randwinkels berechnet werden. Die Ergebnisse zeigen, daß sich aufgrund der Rauigkeit des Festkörpers eine Vielzahl von lokalen Minima der freien Energie ausbildet. Für nicht zu stark aufgerauhte Oberflächen findet sich zudem ein absolutes Energieminimum. Der makroskopische Randwinkel θ_e , der diesem absoluten Minimum entspricht, ist gleich dem durch die WENZEL-Gleichung, Gl. (2.4), beschriebenen Randwinkel θ_w . Die entstehende Randwinkelhysterese aber wird durch Ausbildung von lokalen Minima festgelegt. Der Vergleich der Resultate aus den Rechnungen an beiden Modelloberflächen am Ende des Kap. 4.2.4 zeigt, daß durch das zweite, erweiterte Modell neue Informationen über Lage und Stabilität der lokalen Minima und der daraus resultierenden Randwinkelhysterese gewonnen werden können.

Im folgenden wird der Einfluß der wichtigsten Parameter an diesem erweiterten Modell besprochen. In einem ersten Schritt wird dazu der Einfluß des Randwinkels θ_y bei konstanter Rauigkeit untersucht. Anschließend wird bei konstantem Randwinkel θ_y die Rauigkeit durch Variation der Geometrie-parameter z_0 und l verändert.

In den Berechnungen wird die resultierende Randwinkelhysterese ermittelt. Dazu müssen der maximale und der minimale makroskopische Randwinkel, θ_{\max} und θ_{\min} bestimmt werden, für die Benetzungszustände existieren, bei denen $\Delta F(\theta_m)$ innerhalb der Periodenlänge l noch ein lokales Minimum einnimmt.

Die Bestimmung der lokalen Minima von $\Delta F(\theta_m)$ kann nicht durch eine Nullstellenbestimmung der ersten Ableitung der Funktion $\Delta F(\theta_m)$ nach θ_m erfolgen, da eine geschlossene Darstellung dieser Nullstellen nicht möglich ist. Deshalb wurden die Minimalzustände in einem iterativen Algorithmus ermittelt. Dazu wurde innerhalb einer Periodenlänge l der Wert $\theta_{m,\min}$ des Winkels θ_m ermittelt, für den die Funktion $\Delta F(\theta_m)$ den kleinsten Wert annimmt. D.h.:

$$\Delta F(\theta_{m,\min}) < \Delta F(\theta_m) \text{ für alle } \theta_m = 90^\circ - 2 \arcsin \frac{x_1}{a\sqrt{2}}$$

$$\text{und } \theta_{m,\min} \neq \theta_m$$

mit $n l \leq x_1 \leq (n+1) l$, n ganzzahlig

Für ein lokales Minimum muß weiterhin die Steigung der Funktion $\Delta F(\theta_m)$ ermittelt werden. Diese muß folgende Nebenbedingung für ein lokales Minimum erfüllen:

$$\frac{\Delta F(\theta_{m,\min} + \Delta\theta_m) - \Delta F(\theta_{m,\min})}{|\Delta\theta_m|} > 0$$

und
$$\frac{\Delta F(\theta_{m,\min} - \Delta\theta_m) - \Delta F(\theta_{m,\min})}{|\Delta\theta_m|} > 0$$

Ist für ein θ_m diese Bedingung erfüllt, so existiert ein lokales Minimum innerhalb der Periodenlänge l . Die Randwinkel θ_{\max} und θ_{\min} sind der größte bzw. kleinste Randwinkel für die diese Bedingungen erfüllt sind.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Randwinkel θ_{\max} und θ_{\min} sowie der Gleichgewichtswinkel θ_e , für den das System ein absolutes Minimum der freien Energie aufweist, für verschiedene YOUNG'sche Winkel dargestellt. Die folgenden Parameter sind in den Berechnungen zu Tabelle 1 konstant gehalten. Sie sind identisch mit den Werten aus Abb. 4.6 und lauten $\Delta\rho = 1\text{g/cm}^3$, $\gamma_l = 50\text{ mN/m}$, $l = 100\text{ }\mu\text{m}$ und $z_0 = 10\text{ }\mu\text{m}$. Der Rauigkeitsfaktor r ist demnach ca. 1,32 für diese Modelloberfläche. In der Tabelle sind die o.g. Randwinkelwerte für die θ_y -Werte von 15° bis 165° in 15° Schritten dargestellt.

θ_y [°]	θ_{\min} [°]	θ_{\max} [°]	$\theta_{\max} - \theta_{\min}$ [°]	θ_e [°]
15	-	-	-	-
30	36	82	46	-
45	0	96	96	14
60	0	108	108	47
75	22	124	100	69
90	34	146	112	90
105	56	153	97	111
120	72	180	108	133
135	87	171	82	166
150	100	146	50	-
165	-	-	-	-

Tabelle 1: Randwinkeldaten bei konstanter Rauigkeit $z_0 = 10\mu\text{m}$, $l = 100\mu\text{m}$ r ca. 1,32, $\Delta\rho = 1\text{g/cm}^3$, $\gamma_l = 50\text{mN/m}$ für verschiedene θ_y -Werte

Die Werte aus Tabelle 1 zeigen deutlich, wie stark die resultierende Randwinkeldifferenz ($\theta_{\max} - \theta_{\min}$) für eine Oberfläche konstanter Rauigkeit in Abhängigkeit des YOUNG'schen Winkels θ_y streut.

Zwei Extremfälle sind die Benetzungszustände für die Werte θ_y gleich 15° und 165° . In beiden Fällen existiert weder ein absolutes Minimum, noch existieren lokale Minima. Das bedeutet, es gibt keine energetisch stabilen Benetzungszustände mit von Null verschiedenen, makroskopischen Randwinkeln. In diesen beiden Fällen ist spontanes Spreiten bzw. totale Abstoßung der Flüssigkeit die Folge. Es entsteht somit auch keine Randwinkelhysterese. Der Grund für die fehlenden lokalen Minima liegt darin, daß für diesen kleinen bzw. großen θ_y -Wert der Einfluß des Benetzungsterms ΔF_1 , der proportional zur Größe $\cos(\theta_y)$ ist, groß wird. ΔF_1 wiederum bestimmt die Steigung der Einhüllenden der $\Delta F(\theta_m)$ -Kurve und damit die Form der lokalen Minima bzw. die Höhe der Energiebarrieren.

Die Randwinkeldifferenz ($\theta_{\max} - \theta_{\min}$) ist für YOUNG'sche Winkel um 90° am größten, da in diesem Bereich der Einfluß von ΔF_1 klein ist. Im Grenzfall $\theta_y = 90^\circ$ wird dieser Term zu Null, so daß die gesamte Änderung ΔF nur noch aus der Summe des Oberflächenterms ΔF_2 und des Gravitationsterms ΔF_3 gebildet wird.

Einen weiteren Sonderfall nehmen die Beispiele für die θ_y -Werte 30° und 150° in Tabelle 1 ein. Die Differenz ($\theta_{\max} - \theta_{\min}$) ist in diesen Fällen relativ klein, allerdings existiert in beiden Fällen kein absolutes Minimum von ΔF und damit auch kein Gleichgewichtsrandwinkel θ_e . Dies hat Konsequenzen auf den resultierenden Hysteresebereich.

Wird z.B. für den Fall $\theta_y = 30^\circ$ durch eine Bewegung der DPK-Linie der Randwinkel θ_{\min} unterschritten, so stellt sich spontan der Randwinkel 0° ein, da zwischen θ_{\min} und 0° die Kurve $\Delta F(\theta_m)$ ohne einen weiteren lokalen oder absoluten Minimalwert von ΔF monoton fällt.

Entsprechend ergibt sich für den Fall $\theta_y = 150^\circ$ ein Randwinkel von 180° , wenn der Winkel θ_{\max} überschritten wird, da der Verlauf von $\Delta F(\theta_m)$ zwischen θ_{\max} und 180° ohne Minimum abfällt.

Die resultierende Hysterese wird folglich für Fälle ohne Gleichgewichtswinkel θ_e nicht durch den Bereich der lokalen Minima allein festgelegt. Vielmehr ergibt sich aus den Berechnungen für Benetzungszustände ohne Gleichgewichtswinkel und YOUNG'sche Winkel $< 90^\circ$ ein Rückzugswinkel von 0° , der unabhängig von der jeweiligen Rauigkeit ist. Nach der WENZEL-Gleichung Gl. (2.4) existiert für YOUNG'sche Winkel $< 90^\circ$ ein Gleichgewichtswinkel nur unter der Bedingung:

$$r \leq \frac{1}{\cos \theta_y} \text{ für } \theta_y < 90^\circ$$

Gilt diese Bedingung nicht, so ist die Größe der Randwinkelhysterese für YOUNG'sche Winkel $\theta_y < 90^\circ$ ausschließlich durch den Winkel θ_{\max} bestimmt. Es existiert zwar weiterhin ein kleinster Winkel θ_{\min} , für den ein lokales Minimum existiert, der absolut kleinste stabile Winkel aber wird aufgrund des fehlenden Gleichgewichtswinkels zu Null.

Ebenso existiert nach der WENZEL-Gleichung für den Fall $\theta_y > 90^\circ$ eine Bedingung für ein absolutes Minimum. Diese lautet:

$$r \leq -\frac{1}{\cos \theta_y} \text{ für } \theta_y > 90^\circ$$

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird die Randwinkelhysterese nicht mehr durch die Differenz ($\theta_{\max} - \theta_{\min}$) bestimmt. Es ergibt sich ein konstanter

größter stabiler Randwinkelwert von 180° . Das Ausmaß der Randwinkelhysteresis ist nur noch vom Wert des Winkels θ_{\min} abhängig.

Als zweiter wichtiger Parameter wird der Einfluß des Rauigkeitsfaktors r bei konstantem Randwinkel θ_y aufgezeigt. In Tabelle 2 sind die oben erläuterten Randwinkel, θ_{\min} , θ_{\max} und θ_e für einen Festkörper mit verschiedenen z_0 - bzw. r -Werten mit YOUNG'schem Winkel $\theta_y = 60^\circ$ und einer Periodenlänge $l = 100\mu\text{m}$ dargestellt.

z_0 [μm]	r	θ_{\min} [$^\circ$]	θ_{\max} [$^\circ$]	θ_e [$^\circ$]
15	1,110	25	93	56,3
30	1,369	13	108	46,8
45	1,696	8	116	32
60	2,056	56	127	-
75	2,806	68	146	-
90	3,624	72	146	-
105	5,271	75	151	-
120	6,940	82	147	-
135	8,680	84	151	-
150	12,84	87	156	-
165	17,40	87	156	-

Tabelle 2: Berechnete Randwinkelwerte für $\theta_y = 60^\circ$ und verschiedenen Rauigkeiten bei einfacher Benetzung

An den in Tabelle 2 dargestellten Beispielen sind zwei Klassen mit unterschiedlichem Verhalten zu beobachten. Diese Klassen unterscheiden sich darin, ob ein Gleichgewichtsrandwinkel existiert oder nicht.

Ist ein Gleichgewichtswinkel vorhanden, so wächst in Tabelle 2 mit steigendem z_0 bzw. r der Winkel θ_{\max} stark an und der Winkel θ_{\min} geht gegen den Wert 0° . Zwischen beiden Werten erstreckt sich ein ununterbrochenes Band von diskreten stabilen Randwinkelwerten, d.h. zwischen θ_{\min} und θ_{\max} existiert innerhalb der Periodenlänge l mindestens ein lokales Minimum.

Überschreitet der Rauigkeitsfaktor den Wert $1/\cos \theta_y$, so existiert kein Gleichgewichtswinkel θ_e mehr. In diesem Fall schrumpft der mögliche Randwinkelbereich der lokalen Minima, da zwischen 0° und θ_{\min} keine stabilen

Zustände mehr möglich sind. Oberhalb von θ_{\min} existieren weitere lokale Minima zwischen θ_{\min} und θ_{\max} . Beide Winkel steigen mit wachsender Rauigkeit an, so daß der Bereich nur seine Lage, seine Größe aber kaum verändert.

Die Stabilität der Zustände innerhalb dieses Randwinkelbereiches ist nicht gleich. Die Höhe der Energiebarrieren zwischen den Zuständen sind für Randwinkelwerte in der Mitte des stabilen Bereiches am größten. Nach der Definition sind θ_{\min} und θ_{\max} die maximalen und minimalen Winkel, für die noch ein lokales Minimum vorhanden ist. Diese Bedingung ist gleichbedeutend damit, daß die Höhe der Energiebarrieren für diese Zustände gegen Null gehen. Das heißt, die Stabilität der lokalen Minima innerhalb des Bereiches zwischen θ_{\min} und θ_{\max} nimmt in beiden Richtungen von der Mitte bis zu den Begrenzungen θ_{\min} , bzw. θ_{\max} ab.

In den folgenden Tabellen 3 und 4 sind die berechneten Randwinkelwerte für den YOUNG'schen Winkel θ_y gleich 30° bzw. 120° dargestellt.

z_0 [μm]	r	θ_{\min} [$^\circ$]	θ_{\max} [$^\circ$]	θ_e [$^\circ$]
5	1,111	0	61	16
10	1,369	36	76	-
15	1,696	42	84	-
20	2,056	58	88	-
30	2,806	68	96	-
40	3,624	79	101	-
60	5,271	79	113	-
80	6,940	84	113	-
100	8,680	84	113	-
150	12,84	85	114	-
200	17,41	86	110	-

Tabelle 3: Berechnete Randwinkelwerte für $\theta_y = 30^\circ$ und verschiedenen Rauigkeitswerten

z_0 [μm]	r	θ_{\min} [$^\circ$]	θ_{\max} [$^\circ$]	θ_e [$^\circ$]
5	1,11	87	155	123,7
10	1,369	72	168	133,2
15	1,696	64	171	148
20	2,056	52	124	-
30	2,806	34	112	-
40	3,624	34	108	-
60	5,271	29	105	-
80	6,94	33	98	-
100	8,68	37	96	-
150	12,84	24	93	-
200	17,4	24	91	-

Tabelle 4: Berechnete Randwinkelwerte bei $\theta_y = 120^\circ$ und verschiedenen Rauigkeitswerten

In Tabelle 3 finden sich die beiden Klassen von Benetzungszuständen mit und ohne Gleichgewichtswinkel θ_e . Wegen des kleineren θ_y -Wertes ist lediglich für den kleinsten z_0 -Wert ein Gleichgewichtswinkel vorhanden, ansonsten ist das gleiche Verhalten wie in Tabelle 2 zu beobachten. Existiert kein Gleichgewichtsrandwinkel, so steigen θ_{\min} und θ_{\max} mit wachsendem r gleichmäßig an, während die Differenz beider Winkel weitgehend unverändert bleibt.

Auch für den Fall $\theta_y = 120^\circ$ ist zwischen Benetzungszuständen mit und ohne Gleichgewichtsrandwinkel zu unterscheiden. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen strebt θ_e mit wachsendem r dem Wert 180° entgegen, d.h. der Charakter des Festkörpers, die Flüssigkeit abzustoßen, wird verstärkt. Gleichzeitig steigt auch θ_{\max} auf den Wert 180° . θ_{\min} wird mit wachsendem z_0 kleiner. Existiert kein Gleichgewichtsrandwinkel, so verringert sich die Differenz zwischen θ_{\max} und θ_{\min} wiederum spontan wie in den Fällen für $\theta_y < 90^\circ$, da die lokalen Minima von 180° bis θ_{\max} verschwinden. Daraus folgt, daß das System bei Überschreiten des Randwinkels θ_{\max} dem in diesem Fall energetisch günstigsten Zustand, d.h. dem Randwinkel 180° , zustrebt. Der Winkel θ_{\min} fällt stetig mit wachsendem r bis zu einem Grenzwert.

Wie in den obigen Beispielen exemplarisch dargestellt, lassen sich aus den Modellrechnungen einige allgemeine Aussagen über das Benetzungsverhalten von rauen Oberflächen ableiten.

Für Randwinkel kleiner 90° ist festzustellen, daß durch die Aufrauung einer Festkörperoberfläche lokale Minima der freien Energie ΔF entstehen. Diese führen zu einem Bereich von stabilen Randwinkeln, der durch die Winkel θ_{\min} und θ_{\max} begrenzt wird. Existiert ein absolutes Minimum der freien Energie, so beschreibt die WENZEL-Gleichung, Gl. (2.4a) die Lage des zugehörigen Gleichgewichtsrandwinkels. Die resultierende Randwinkelhysterese ergibt sich dann aus der Differenz der beiden Winkel θ_{\max} und θ_{\min} . Sie wächst mit steigender Rauigkeit an. Der Gleichgewichtswinkel strebt mit steigender Rauigkeit dem Wert 0° zu. Überschreitet der Faktor r den Wert $1/\cos \theta_y$, so existiert kein Gleichgewichtswinkel und es entsteht ein stabiler Zustand beim Randwinkelwert 0° . Die Randwinkelhysterese ergibt sich dann direkt aus dem Wert des Winkels θ_{\max} .

Als Sonderfall entstehen für kleine Randwinkel θ_y bei stark aufgerauhten Flächen weder lokale noch absolute Minima der freien Energie außer dem Minimalzustand bei $\theta_m = 0^\circ$. Beim Kontakt der Flüssigkeit mit dem Festkörper kommt es zu spontanem Spreiten der Flüssigkeit. Dieses Phänomen wird bei realen, stark aufgerauhten Oberflächen beobachtet.

Für YOUNGsche Randwinkel größer 90° ergibt sich aus den Modellrechnungen ein entsprechendes Verhalten. Der Gleichgewichtsrandwinkel geht allerdings mit wachsendem r nicht gegen 0° , sondern gegen 180° . Auch hier findet man die Winkel θ_{\max} und θ_{\min} , deren Differenz für Zustände mit dem Gleichgewichtswinkel die Randwinkelhysterese bestimmt. Bei größeren Rauigkeiten, für die kein θ_e mehr existiert, findet man einen stabilen Zustand mit dem makroskopischen Randwinkelwert von 180° . Die Randwinkelhysterese ergibt sich dann aus der Differenz ($180^\circ - \theta_{\min}$).

An realen Oberflächen sind experimentell ermittelte Randwinkelwerte von 180° bisher nicht nachgewiesen. Es ist somit zu erwarten, daß die Beschreibung der möglichen Benetzungszustände für große Randwinkel θ_y unter der zuvor getroffenen Annahme der einfachen Benetzung nicht vollständig ist und weitere Einflußgrößen zu erwarten sind. In den folgenden Kapiteln werden deshalb Benetzungszustände unter der Berücksichtigung von Lufteinschlüssen in den Vertiefungen und Poren der Festkörperoberfläche untersucht.

4.3 Randwinkelberechnung an idealisiert rauhen Oberflächen bei Mischbenetzungen

In den vorherigen Kapiteln wurden Benetzungszustände und die daraus resultierenden stabilen, makroskopischen Randwinkel im statischen Fall an einer rauhen Oberfläche berechnet. Vorausgesetzt war dabei, daß die Flüssigkeit unabhängig von der betrachteten Struktur des Festkörpers und des Randwinkels θ_y unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus in die Vertiefungen und Poren des Festkörpers vollständig eindringt. Diese Art der Benetzung wurde als "einfache Benetzung" bezeichnet. Für Festkörper-Flüssigkeitskombinationen mit YOUNG'schen Winkeln $\theta_y > 90^\circ$ ist jedoch die Benetzungsneigung gering. Daraus ergibt sich die Frage, wann die Annahme des vollständigen Eindringens der Flüssigkeit in die Poren erfüllt wird.

Im folgenden Kapitel werden deshalb vergleichende energetische Betrachtungen für den statischen Fall angestellt, die Aussagen erlauben, ob eine Flüssigkeit in eine einzelne Pore der Festkörperoberfläche vollständig eindringt, oder ob es zu Einschlüssen der umgebenden Gasphase kommt. Die Konsequenzen, die sich aus dem Verhalten an einer einzelnen Pore auf die möglichen Benetzungszustände der Flüssigkeit an einer aufgerauhten Festkörperoberfläche ergeben, werden in darauf folgenden Kapiteln ausführlich behandelt.

Im Gegensatz zu der bisher behandelten "einfachen Benetzung" werden Benetzungszustände, bei denen es nicht zu einem vollständigen Eindringen der benetzenden Flüssigkeit in die Festkörperporen kommt, als "Mischbenetzungszustände" oder "Mischbenetzungen" bezeichnet.

In den weiteren Kapiteln werden die möglichen Mischbenetzungszustände am Beispiel des erweiterten Modells beschrieben. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, daß die Flüssigkeit in keine der beiden Porenarten oder aber wechselseitig in eine der beiden Porenarten eindringt. Um diese Zustände zu differenzieren wird der erste Fall als "vollständige Mischbenetzung" bezeichnet, während im zweiten Fall von "teilweiser Mischbenetzung" gesprochen wird.

4.3.1 Das Eindringverhalten einer Flüssigkeit an einer einzelnen Pore

Über das Verhalten einer Flüssigkeit beim Eindringen in eine Pore können durch Berechnung der damit verbundenen Änderung der freien Energie Aussagen gewonnen werden, wobei quasistatische Zustandsänderungen angenommen werden. Die gesamte Änderung der freien Energie ΔF kann wie zuvor in additive Einzelterme zerlegt werden. Zur Verdeutlichung der einzelnen Terme ist in Abb. 4.12 eine einzelne Pore dargestellt.

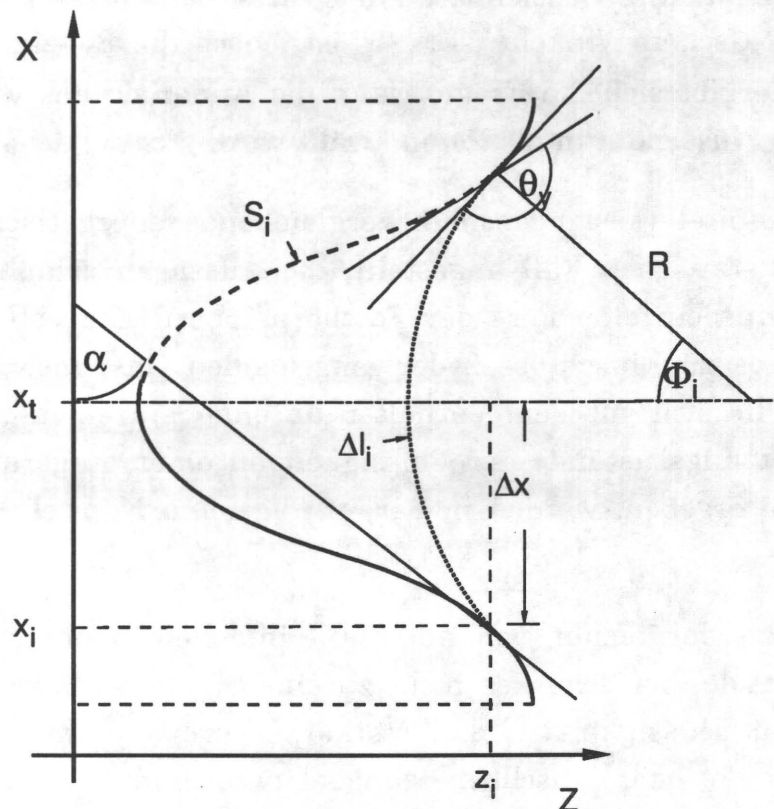


Abb. 4.12: Einzelne sinusförmige Pore

Abb. 4.12 zeigt den Schnitt einer Pore, die in der y-Richtung unendlich ausgeht. Die Pore ist ein Ausschnitt der einfach sinusförmigen Modelloberfläche aus Kapitel 4.2. Die dargestellte Pore ist nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. In der Pore ist ein Teil der umgebenden Gasphase eingeschlossen, so daß es in der Pore zur Ausbildung einer Grenzfläche flüssig-gasförmig kommt. Im folgenden wird diese Grenzfläche 'interne Oberfläche' genannt. Der Punkt mit den Koordinaten (x_i, z_i) ist der Schnittpunkt dieser Grenzfläche und dem Festkörper.

Die interne Oberfläche durchläuft beim Eindringen den Bereich vom Scheitelpunkt der Pore bei z_{\max} bis zum tiefsten Punkt der Pore mit den Koordinaten (x_t, z_t) . Verschiebt sich die Lage der internen Flüssigkeitsfront, so werden Teile der Festkörperoberfläche vom Zustand fest-gasförmig in fest-flüssig umgewandelt oder umgekehrt. Entsprechend ändert sich auch die Grenzfläche flüssig-gasförmig. Bestimmt man ΔF als Funktion der DPK-Linie, so erhält man eine Aussage über die energetische Lage der möglichen Benetzungszustände mit eingeschlossener Gasphase.

Zur Berechnung von ΔF werden im folgenden vier Annahmen getroffen.

1. Aus den vorangegangenen Berechnungen zur einfachen Benetzung an einer Modelloberfläche ergab sich dann ein Minimum der freien Energie, wenn der Winkel θ , den die Flüssigkeitskontur und die Festkörperoberfläche an der DPK-Linie ausbilden, gleich dem YOUNG'schen Randwinkel θ_y ist. Bei den folgenden Berechnungen soll deshalb für alle Zustände mit interner Oberfläche der Randwinkel θ_y an der DPK-Linie als Randbedingung für die Form der internen Flüssigkeitsoberfläche gelten.
2. Wie in den Berechnungen zur einfachen Benetzung, sei die betrachtete Pore und damit auch die interne Oberfläche in der y -Richtung unendlich ausgedehnt. Die Krümmung der internen Oberfläche senkrecht zur Zeichenebene aus Abb. 4.12 ist folglich gleich Null.
3. Als weitere Voraussetzung wird der Einfluß der Schwerkraft gegenüber den Kapillarkräften für die Einzelpore vernachlässigt.
4. Die Festkörperoberfläche ist durchlässig für die verbleibende Gasphase, so daß beim Eindringen der Flüssigkeitsfront in die Pore keine Druckerhöhung eintritt und deshalb vom System keine äußere mechanische Arbeit geleistet werden muß.

Aufgrund der zweiten Annahme ist der Krümmungsradius R_2 , der senkrecht zur Zeichenebene liegt, unendlich. Der Radius R_1 innerhalb der Zeichenebene ist aufgrund der Vernachlässigung der Schwerkraft konstant und gleich dem in Abb. 4.12 eingezeichneten Radius R . Es gelten damit die gleichen Annahmen wie für einen ruhenden zylindrischen Tropfen mit in y -Richtung

unendlicher Ausdehnung. Die eingeschlossene Gasmenge kann auch als ein negativer Tropfen aufgefaßt werden.

Die Änderung der freien Energie ΔF ergibt sich unter den getroffenen Annahmen aus der Summe eines Benetzungsterms und eines Oberflächenterms. Alle Energieterme, die sich auf die Einzelpore beziehen, werden im folgenden neben den schon bekannten Indices mit dem Zusatzindex p versehen.

Wie in den Kapiteln zur einfachen Benetzung wird wegen der angenommenen unendlichen Ausdehnung in y -Richtung die Änderung der freien Energie bezogen auf eine Längeneinheit B_y in y -Richtung berechnet. Sie wird mit der Notation ΔF_p bezeichnet und besitzt demnach die Einheit Energie pro Länge.

Als Referenzzustand, auf den sich die Änderung ΔF_p bezieht und für den ΔF_p gleich Null wird, gelte der Zustand der vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Pore. In diesem Zustand existiert keine interne Oberfläche flüssig-gasförmig. Die gesamte Festkörperoberfläche der Pore ist im Zustand fest-flüssig.

Für die hier betrachteten Oberflächen ist es zweckmäßig, da mathematisch leichter darstellbar, nicht die Funktion $\Delta F_p(z_i)$, sondern $\Delta F_p(x_i)$ zu bestimmen. Der Definitionsbereich der Funktion $\Delta F_p(x_i)$ liegt dabei für eine einfach sinusförmige Pore zwischen $x_i=0$ und der halben Periodenlänge der Pore $x_i=1/2$.

Für das erweiterte Oberflächenmodell werden beide Poren getrennt berechnet. Der Definitionsbereich von $\Delta F_p(x_i)$ an der großen Pore erstreckt sich zwischen 0 und x_{m1} , wobei x_{m1} der x -Wert des Scheitelwertes z_{\max} zwischen 0 und $1/2$ ist; (siehe dazu Abb. 4.10). Der Definitionsbereich der Funktion $\Delta F_p(x_i)$ für die kleine Pore liegt dagegen zwischen x_{m1} und $1/2$.

Der Benetzungsterm ΔF_{1p} : Zur Berechnung von ΔF_{1p} muß der nicht benetzte Anteil der Porenoberfläche in Abhängigkeit des x_i -Wertes bestimmt werden. Die Strecke s_i ist die in Abb. 4.12 dargestellte Bogenlänge von $x_t \leq x \leq x_i$ im Zustand fest-gasförmig. ΔF_{1p} ergibt sich somit mit Gl. (4.20) zu:

$$\Delta F_{1p} = 2 s_i(x_i) \gamma_l \cos \theta_y \quad (4.39)$$

Der Wert x_t ist die x -Koordinate des tiefsten Punktes der Pore.

Die Bogenlänge s_i kann mit Gl. (4.18) berechnet werden. Für die einfach sinusförmige, bzw. die erweiterte Oberfläche wird dazu die entsprechende Oberflächenfunktion $\hat{z}(x)$ nach Gl. (4.17) oder $\hat{z}_d(x)$ nach Gl. (4.32) eingesetzt. Die

Berechnung der einzelnen Integralausdrücke erfolgt, wie zuvor, mit Hilfe des SIMPSONschen Verfahrens numerisch.

Der Oberflächenterm ΔF_{2p} : Die Form und Größe der internen Flüssigkeitsoberfläche ist mit den zuvor getroffenen Annahmen eines konstanten Radius R sowie der Randbedingung bezüglich des Winkels θ_y an der DPK-Linie eine Funktion der Position (x_i, z_i) der DPK-Linie. Die Länge Δl_i sei die Länge des Kurvenzuges der internen Oberfläche in der Zeichenebene; (siehe dazu Abb. 4.12).

Aus Abb. 4.12 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Radius R und der Länge Δl_i :

$$\Delta l_i = 2 R \Phi_i \quad (4.40)$$

Der Winkel Φ_i ist - wie in Abb. 4.12 dargestellt - der Winkel an der DPK-Linie zwischen der Normalen der internen Flüssigkeitsoberfläche und der positiven z -Achse. Der Radius R läßt sich wiederum durch die Strecke Δx und Φ_i ausdrücken.

$$R = \frac{\Delta x}{\sin(\Phi_i)} \quad (4.41)$$

Die Strecke Δx ist gleich der Differenz des tiefsten Punktes der Pore und der dem Schnittpunkt von Flüssigkeit und Festkörperoberfläche.

$$\Delta x = (x_t - x_i) \quad (4.41a)$$

Der Winkel Φ_i ist geometrisch verknüpft mit dem Winkel θ_y und dem ortsabhängigen Steigungswinkel α der Festkörperoberfläche. Es folgt aus Abb. 4.12:

$$\Phi_i = (\theta_y + \alpha(x_i) - \pi) \quad (4.42)$$

Der Steigungswinkel α ergibt sich wiederum aus der Beziehung:

$$\tan \alpha = \hat{z}' = \frac{dz}{dx}$$

Der Oberflächenterm errechnet sich aus dem Produkt der internen Flüssigkeitsoberfläche mit der Flüssigkeitsoberflächenspannung γ_l . Da ΔF_{2p} eine auf die Längeneinheit B_y bezogene Größe definiert ist, ergibt sich für ΔF_{2p} :

$$\Delta F_{2p} = \gamma \Delta l_i \quad (4.43)$$

Mit Gl. (4.40), Gl. (4.41) und Gl. (4.42) ergibt sich ein Ausdruck für ΔF_{2p} :

$$\Delta F_{2p} = \gamma \frac{2 \Delta x}{\sin(\alpha(x_i) + \theta_y)} (\pi - \alpha(x_i) - \theta_y) \quad (4.43a)$$

Mit der Oberflächenfunktion $\hat{z}(x)$ nach Gl. (4.17) folgt für die einfach sinusförmige Oberfläche, daß $\Delta x = x_i$ ist. An der erweiterten Oberfläche muß zwischen den beiden Porenarten unterschieden werden. Nach der Definition der Funktion $\hat{z}_d(x)$ nach Gl. (4.32) ist für die große Pore demnach $\Delta x = x_i$ und für die kleine Pore $\Delta x = (l/2 - x_i)$.

Die gesamte Änderung der freien Energie an einer einzelnen Pore ΔF_p ergibt sich somit als Summe von Gl. (4.39) und (4.43). Für die einfache Oberfläche lautet ΔF_p ausgeschrieben:

$$\Delta F_p = \Delta F_{1p} + \Delta F_{2p} = \gamma \left[2 \cos \theta_y \int_0^{x_i} \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi z_0}{l}\right)^2 \sin^2 \frac{2\pi x_i}{l}} dx + \frac{2 x_i}{\sin(\alpha(x_i) + \theta_y)} (\pi - \alpha(x_i) - \theta_y) \right] \quad (4.44)$$

Der Oberflächenterm ΔF_{2p} ist immer positiv und wächst mit x_i stetig an, da die Bildung einer internen Oberfläche immer mit Energieaufwand verbunden ist. Das Vorzeichen des Benetzungsterms ΔF_{1p} ist dagegen vom jeweiligen Wert des YOUNG'schen Winkels abhängig. Für Randwinkel $< 90^\circ$ wächst ΔF_{1p} , analog ΔF_{2p} , mit stets positiver Steigung an. Ist θ_y aber $> 90^\circ$, so kehrt sich das Vorzeichen um und ΔF_1 nimmt negative Werte an. D. h., für $\theta_y > 90^\circ$ weisen Benetzungsterm und Oberflächenterm entgegengesetzte Vorzeichen auf. In diesem Fall kann es zu einem Energieminimum zwischen $z_t < z < z_{max}$ kommen.

Als Parameter können bei den Berechnungen der Randwinkel θ_y , die Periodenlänge l und die Amplitude z_0 variiert werden. Das Eindringverhalten an Poren läßt sich somit bei Kenntnis der Oberflächenfunktion des Festkörpers berechnen.

In Abb. 4.13 ist ΔF_p als Funktion der Koordinate x_i für eine einzelne Pore der einfach sinusförmigen Oberfläche bei zwei verschiedenen Randwinkelwerten

$\theta_y = 45^\circ$ und $\theta_y = 120^\circ$ dargestellt. Die weiteren Parameter lauten in diesem Beispiel $z_0 = 30 \mu\text{m}$, $l = 100 \mu\text{m}$, $\Delta\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ und $\gamma_l = 50 \text{ mN/m}$.

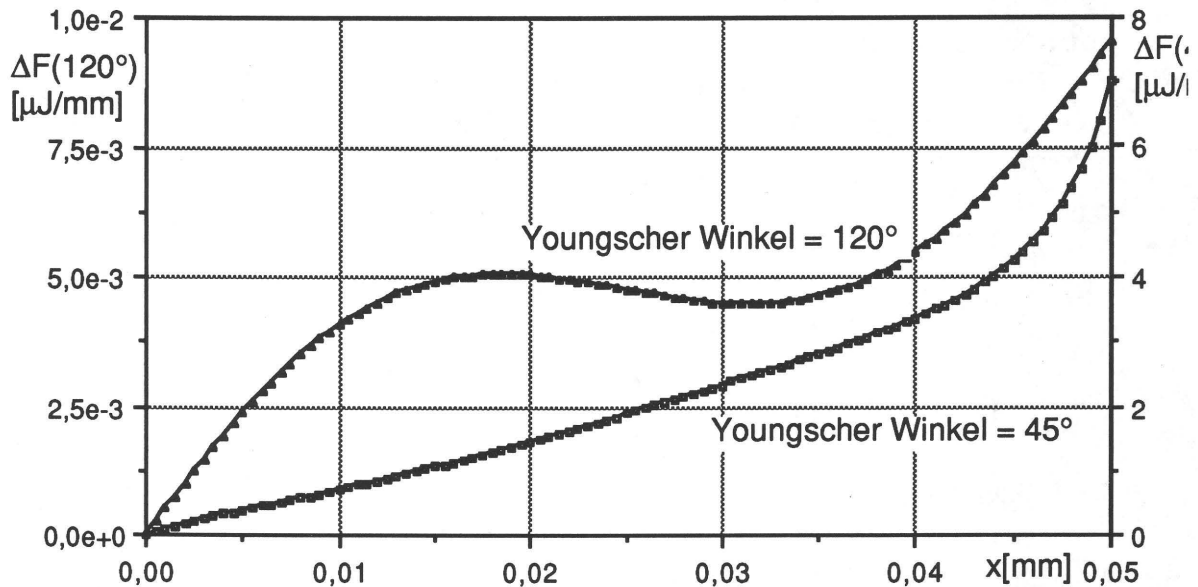


Abb. 4.13: $\Delta F_p(x_i)$ an einer Einzelpore für $\theta_y = 120^\circ$ und $\theta_y = 45^\circ$ und $z_0 = 30 \mu\text{m}$, $l = 100 \mu\text{m}$, $\Delta\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $\gamma_l = 50 \text{ mN/m}$.

Die beiden Kurven $\Delta F_p(x_i)$ zeigen einen grundsätzlich verschiedenen Verlauf, der das Verhalten für Flüssigkeiten mit $\theta_y >$ und $< 90^\circ$ deutlich zeigt. Für $\theta_y = 45^\circ$ zeigt ΔF_p den erwarteten monoton steigenden Verlauf für wachsende x_i -Werte, da die Umwandlung der Festkörperoberfläche von fest-flüssig in fest-gasförmig und die Bildung der internen Flüssigkeitsoberfläche mit Energieaufwand verbunden sind. Der Referenzzustand ohne interne Oberfläche ist demnach in diesem Fall der energetisch günstigste Zustand. Die Flüssigkeit dringt in die Pore ein.

Der Verlauf von $\Delta F_p(x_i)$ für $\theta_y = 120^\circ$ weist dagegen zwischen tiefstem Porenpunkt und Scheitel der Pore ein Minimum auf. Im folgenden wird solche Minima der freien Energie $\Delta F_p(x_i)$ als Zwischenminima bezeichnet.

Es existiert somit in dem Beispiel aus Abb. 4.13 ein stabiler Benetzungszustand mit interner Oberfläche. Der Zustand bei gefüllter Pore ist für die angenommenen Parameterwerte energetisch absolut günstiger als der Zustand des Zwischenminimums. Referenzzustand und Zwischenminimum sind durch eine Energiebarriere getrennt, d.h. beide Zustände sind stabil.

Neben dem YOUNG'schen Winkel beeinflussen die äußeren Abmessungen der Pore die energetische Lage der möglichen Minima. In Abb. 4.14 ist dazu das Beispiel aus Abb. 4.13 mit $\theta_y = 120^\circ$ für zwei unterschiedliche Rauheitsamplituden, $z_0 = 30\mu\text{m}$ und $z_0 = 40\mu\text{m}$, dargestellt.

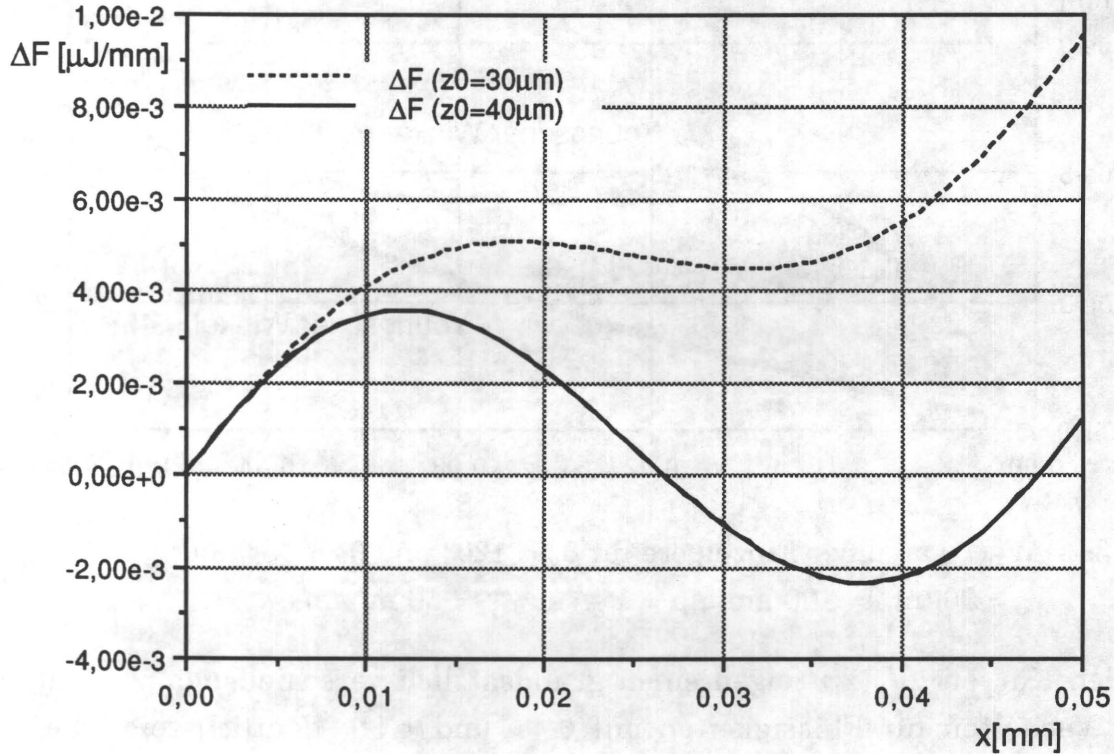


Abb. 4.14: $\Delta F_p(x_i)$ für $z_0 = 30\mu\text{m}$ und $z_0 = 40\mu\text{m}$ bei $\theta_y = 120^\circ$

Für beide in Abb. 4.14 dargestellten Fälle existiert ein Zwischenminimum. Im Fall $z_0 = 40\mu\text{m}$ liegt das Zwischenminimum energetisch tiefer als der Referenzzustand, so daß der Zustand mit interner Oberfläche stabiler ist als der Zustand mit gefüllter Pore.

Die mathematische Bedingung für ein Zwischenminimum bedeutet, daß die erste Ableitung der Funktion $\Delta F_p(x_i)$ für diesen Zustand den Wert Null annimmt. Wird Gl. (4.44) für die einfach sinusförmige Oberfläche nach x_i abgeleitet und gleich Null gesetzt, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta F_p)}{dx_i} = \gamma B_y \left[2 \cos \theta_y \sqrt{1 + (G(x_i))^2} + \frac{(\pi - \theta_y - \arctan(-G(x_i)))}{\sin(\theta_y + \arctan(-G(x_i)))} \right. \\ \left. + \frac{2 x_i \left(\frac{2\pi}{l}\right)^2 z_0 (1 + (G(x_i))^2) \cos \frac{2\pi x_i}{l}}{\sin(\theta_y + \arctan(-G(x_i)))} \right] \end{aligned}$$

$$+ \frac{2 x_i \left(\frac{2\pi}{l}\right)^2 z_0 (\pi - \theta_y - \arctan(-G(x_i))) \cos \frac{2\pi x_i}{l}}{\sin^2(\theta_y + \arctan(-G(x_i))) (1 + (G(x_i))^2)} \Big] = 0 \quad (4.45)$$

mit
$$G(x_i) = \frac{2\pi z_0}{l} \sin \frac{2\pi x_i}{l}$$

Gl. (4.45) stellt eine Bestimmungsgleichung für die Extremwerte der Funktion $\Delta F_p(x_i)$ dar. Eine explizite Darstellung der Nullstellen der ersten Ableitung zur Berechnung der Koordinaten des Zwischenminimums ist nicht möglich.

Trotz dieser Tatsache kann für das Beispiel der Oberflächenfunktion \hat{z} nach Gl. (4.17) eine Aussage über die mögliche Lage eines Zwischenminimums getroffen werden. Betrachtet man die Position einer internen Oberfläche genauer, so finden sich das Zwischenminimum in dem Bereich der Pore, für den die Länge Δl_i der internen Oberfläche ein Minimum durchläuft. Dies ist immer dann gegeben, wenn die Krümmung der internen Oberfläche und damit auch der Öffnungswinkel Φ_i nahe dem Wert Null sind. Eine ebene interne Oberfläche existiert aber nur für bestimmte Werte des Steigungswinkels α der Festkörperoberfläche. Die folgende geometrische Beziehung gilt für diesen speziellen Steigungswinkel α_e :

$$\alpha_e = \pi - \theta_y \quad (4.46)$$

Aus Gl. (4.46) folgt als Kriterium für Zustände mit interner Oberfläche, daß die maximale Steigung α_{\max} innerhalb der Pore mindestens gleich der Differenz $(\pi - \theta_y)$ sein muß.

$$\alpha_{\max} \geq \pi - \theta_y \quad (4.46a)$$

Die Bedingung aus Gl. (4.46) ist für die berechneten sinusförmigen Poren an zwei Orten der Pore erfüllt. Die Lage des Zwischenminimums findet sich aber immer für die Position, die näher am Scheitelwert der Pore liegt. Für die zweite innere Position durchläuft die Funktion ΔF_p ein Zwischenmaximum. Das bedeutet, daß nur die erst genannte Position energetisch stabil ist.

Die rein geometrische Beziehung (4.46) hat keinen Aussagewert bezüglich der energetischen Lage des Zwischenminimums und des Referenzzustandes. Allgemein lassen sich aber zwei Aussagen treffen.

1. Mit wachsender Tiefe der Pore wird der Zustand am Zwischenminimum energetisch günstiger als der Referenzzustand.
2. Mit wachsendem Quotienten z_0/l wächst auch der maximale Flankenwinkel α_{\max} . Dadurch sinkt der θ_y -Wert, ab dem nach Gl. (4.46a) Mischbenetzungen möglich werden.

Eine Konsequenz aus der geometrischen Beziehung (4.46) ist, daß sich die Lage der Gleichgewichtsposition umso weiter aus der Pore hinaus verschiebt, je größer der Randwinkel θ_y oder je steiler der Verlauf der Porenflanke ist. Für stark aufgerauhte Festkörperoberflächen entsteht dadurch die Möglichkeit, daß die Flüssigkeit fast vollständig aus den Poren verdrängt wird. Dazu ist in Abb. 4.15 der Verlauf für eine stark aufgerauhte Oberfläche mit $z_0 = 120\mu\text{m}$ und $l = 100\mu\text{m}$ dargestellt.

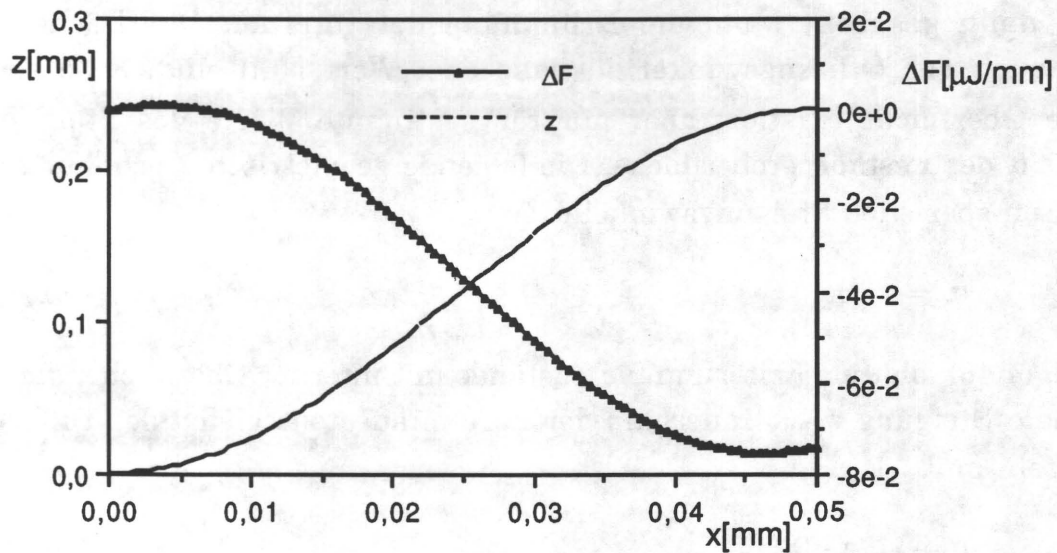


Abb. 4.15: $\Delta F_p(x_i)$ für eine Pore mit $z_0 = 120\mu\text{m}$, $l = 100\mu\text{m}$ und $\theta_y = 120^\circ$

In dem aufgezeigten Beispiel wird deutlich, daß, obwohl der Zwischenzustand in diesem Fall energetisch deutlich tiefer liegt, der Zustand bei eingedrungener Flüssigkeit durch eine Energiebarriere stabilisiert wird. Um eine Aussage zur Stabilität des Zustandes bei vollständig eingedrungenener Flüssigkeit zu treffen, betrachte man die in Gl. (4.45) dargestellte erste Ableitung von ΔF_p am Punkt x_i gleich Null.

$$\left. \frac{d(\Delta F_p)}{dx_i} \right|_{x_i=0} = 2 \gamma \left[\cos \theta_y + \frac{(\pi - \theta_y)}{\sin(\theta_y)} \right] \quad (4.47)$$

Gl. (4.47) ist für alle möglichen Werte θ_y von 0° bis 180° größer oder gleich Null. Es kann folglich nicht zu einer spontanen Verdrängung einer bereits vollständig eingedrungenen Flüssigkeit kommen. Ein stabiler Zwischenzustand mit interner Oberfläche ergibt lediglich einen zusätzlichen alternativen Zustand, er ist aber nie die einzige Möglichkeit. Daraus folgt, daß für Randwinkel $> 90^\circ$ an einer sinusförmigen Oberfläche zwei unterschiedliche stabile Benetzungsmöglichkeiten existieren können.

Weitet man die Überlegungen zum Eindringverhalten einer Flüssigkeit auf die in Kap. 4.2 eingeführte erweiterte Modelloberfläche aus, so weist die benetzende Flüssigkeit in der großen und der kleinen Porenart unterschiedliche Benetzungszustände auf, da der maximale Steigungswinkel α_{\max} und die Porentiefe bei beiden Porenarten differieren. Somit ist es u. U. möglich, daß in der großen Pore eine interne Flüssigkeitsoberfläche existiert, während die kleine Pore vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist, da der maximale Steigungswinkel α_{\max} dieser Pore die Bedingung Gl. (4.46) nicht erfüllt.

Das erweiterte Oberflächenmodell besitzt demnach gegenüber der einfachen Oberfläche immer dann einen zusätzlichen Benetzungszustand, wenn Zwischenminima für beide Porensorten existieren. Neben der einfachen Benetzung ergeben sich für das erweiterte Oberflächenmodell drei zusätzliche Arten der Mischbenetzung dadurch, daß beide Poren oder aber wechselseitig nur eine der beiden Poren gefüllt sind.

Die Konsequenzen für die resultierenden, stabilen, makroskopischen Randwinkel bei Mischbenetzungen werden im folgenden Kapitel für die einfache und die erweiterte Oberfläche besprochen.

4.3.2 Änderung der freien Energie bei Mischbenetzung

In Kap. 4.3.1 wurde das Eindringverhalten von Flüssigkeiten in die Poren einer Modelloberfläche mit Hilfe der Änderung der freien Energie ΔF_p beschrieben. Dabei ergab sich, daß für Fälle mit YOUNG'schen Randwinkeln größer als 90° an aufgerauhten Oberflächen Zustände möglich sind, bei denen die Flüssigkeit nicht vollständig in die Vertiefungen des Festkörpers eindringt, sondern es zu Einschlüssen von umgebender Gasphase in den Poren kommen kann.

Durch die eingeschlossene Gasphase kommt es zu einer zusätzlichen Bildung der Grenzfläche flüssig-gasförmig und zu einer nur noch partiellen Benetzung des Festkörpers in den Poren durch die Flüssigkeit.

Um die stabilen makroskopischen Randwinkel an einer Modelloberfläche, bei der es zu diesen Einschlüssen kommt, quantitativ zu beschreiben, können die für einfache Benetzung hergeleiteten Beziehungen für die einzelnen Energieteile ΔF_1 , ΔF_2 und ΔF_3 modifiziert werden.

Im folgenden werden dazu die drei Energieteile ΔF_1 , ΔF_2 und ΔF_3 jeweils in zwei additive Anteile unterteilt, die im weiteren Meniskusanteil und interner Anteil genannt werden. Der interne Anteil und der Meniskusanteil werden mit dem Zusatzindex i, bzw. m versehen. Im Meniskusanteil werden die Energieänderungen zusammengefaßt, die mit den Termen für die einfache Benetzung übereinstimmen. Der interne Anteil beschreibt dagegen die durch die Gaseinschlüsse in den Poren verursachte Änderungen der freien Energie ΔF .

Das einfach sinusförmige und das erweiterte Oberflächenmodell werden gemeinsam behandelt. Wenn Abweichungen in der mathematischen Formulierung entstehen, werden die unterschiedlichen Ausdrücke für beide Oberflächenmodelle angegeben.

In Abb. 4.16 ist eine Mischbenetzung an der einfach sinusförmigen Oberfläche schematisch skizziert.

gesamte Länge der Festkörperoberfläche längs des durch die Oberflächenfunktion \hat{z} bzw. \hat{z}_d gegebenen Kurvenzugs zwischen $x_t \leq x \leq x_1$.

s_1 ergibt sich durch numerische Berechnung des Integrals aus Gl. (4.20a). Zur Berechnung von Gl. (4.48) muß für das einfach sinusförmige und das erweiterte Modell die entsprechende Funktion \hat{z} bzw. \hat{z}_d eingesetzt werden.

Durch Gaseinschlüsse in den Poren des Festkörpers wird dieser in den Poren nur noch teilweise benetzt. Deshalb werden im internen Term ΔF_{1i} die Flächenanteile berücksichtigt, die in der Pore nicht mehr von der Flüssigkeit benetzt werden. Der interne Term weist, wegen der unterschiedlichen Porengeometrie der beiden Modelle, für beide Oberflächenmodelle getrennte Ausdrücke auf.

In Abb. 4.12 ist der Anteil s_i einer Pore der einfach sinusförmigen Oberfläche dargestellt, der nicht benetzt ist. Zur Berechnung von Mischbenetzungszuständen gilt nach o.g. die Annahme, daß sich die interne Flüssigkeitsoberfläche in der für die Einzelpore berechneten Gleichgewichtsposition des Zwischenminimums befindet. Der im Gleichgewicht nicht benetzte Porenanteil sei mit s_{igl} bezeichnet.

Im internen Term ΔF_{1i} müssen alle Anteile s_{igl} , die unterhalb der Flüssigkeitskontur liegen, aufsummiert werden. Wenn n_i die Anzahl der Poren mit interner Oberfläche beschreibt, so ergibt sich der Term ΔF_{1i} für die einfach sinusförmige Oberfläche zu:

$$\Delta F_{1i} = s_{igl} n_i \gamma_l \cos \theta_y \quad (4.49)$$

mit
$$s_{igl} = \int_0^{x_{igl}} \sqrt{1 + \hat{z}^2} dx \quad (4.50)$$

und x_{igl} : Gleichgewichtsposition der internen Oberfläche

In Abb. 4.17 ist eine Mischbenetzung für die erweiterte Modelloberfläche mit interner Oberfläche in beiden Porenarten schematisch dargestellt. Im Falle der erweiterten Oberfläche müssen beide Porenarten getrennt behandelt werden. Alle Größen, die sich auf die größere Pore beziehen, erhalten den zusätzlichen Index 1 und die der kleinen Pore den Index 2.

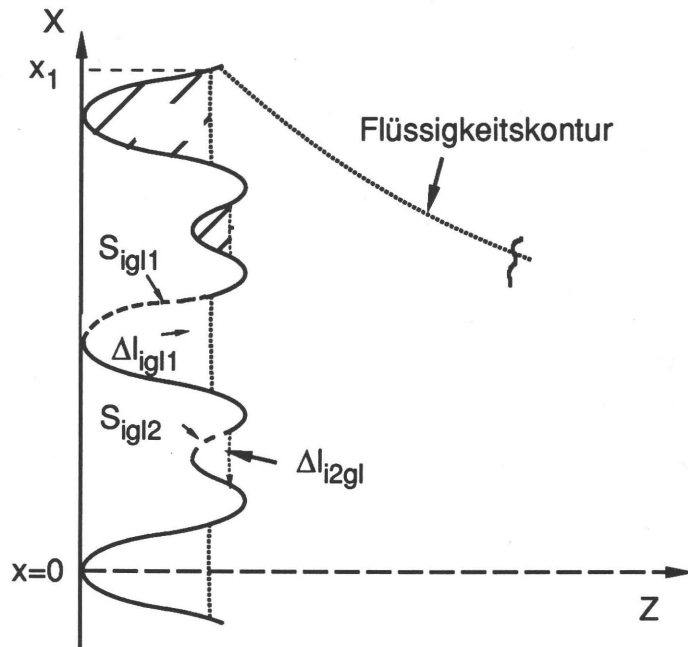


Abb. 4.17: Mischbenetzung an der erweiterten Modelloberfläche

Somit sind n_{i1} und n_{i2} die Anzahl der großen und kleinen Poren mit interner Oberfläche. Die nichtbenetzten Bogenlängen s_{igl1} und s_{igl2} berechnen sich wie folgt:

$$s_{igl1} = \int_0^{x_{igl1}} \sqrt{1 + \hat{z}_d'^2} dx \quad (4.51)$$

und

$$s_{igl2} = \int_1^2 \sqrt{1 + \hat{z}_d'^2} dx \quad (4.52)$$

Der gesamte interne Anteil ΔF_{1i} des Benetzungsterms für das erweiterte Oberflächenmodell lautet somit:

$$\Delta F_{1i} = (s_{igl1} n_{i1} + s_{igl2} n_{i2}) \gamma_l \cos \theta_y \quad (4.53)$$

Gemäß Gl. (4.48) und (4.49) ergibt sich der gesamte ΔF_1 -Term für das einfach sinusförmige Oberflächenmodell zu:

$$\Delta F_1 = - (s_1 - s_{igl} n_i) \gamma_l \cos \theta_y \quad (4.54)$$

Für das erweiterte Oberflächenmodell folgt analog mit Gl. (4.48) und (4.53) für ΔF_1 :

$$\Delta F_1 = - (s_1 - s_{ig1} n_{i1} - s_{ig2} n_{i2}) \gamma_1 \cos \theta_y \quad (4.55)$$

Der Oberflächenterm ΔF_2 : Der Meniskusanteil des ΔF_2 -Termes beschreibt die Energieänderung aufgrund der Krümmung der äußeren Oberfläche flüssig-gasförmig. Diese Energieänderung wird durch den ΔF_2 -Term der einfachen Benetzung beschrieben, so daß mit Gl. (4.23) und Gl. (4.4a) der Meniskusterm für beide Oberflächen beschrieben wird (vgl. Gl. (4.23a):

$$\Delta F_{2m} = \gamma_1 [a (\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1}) - z_1] \quad (4.56)$$

Der interne Anteil des Oberflächenterms ΔF_{2i} berücksichtigt die aufgewendete Energie, die aufgrund der in den Poren gebildeten Grenzfläche flüssig-gasförmig aufgebracht werden muß.

Mit den Gl. (4.40), (4.41), (4.42) ergibt sich für das einfach sinusförmige Oberflächenmodell in der angenommenen Gleichgewichtsposition der eingeschlossenen Gasphase die Länge Δl_{igl} des Kurvenzuges der internen Oberfläche in der Zeichenebene zu:

$$\Delta l_{igl} = \frac{x_{igl} (\pi - \alpha_{gl} - \theta_y)}{\sin(\alpha_{gl} + \theta_y)} \quad (4.57)$$

α_{gl} sei der Steigungswinkel der Festkörperoberfläche in der Gleichgewichtsposition der internen Flüssigkeitsoberfläche.

Für den internen Anteil ΔF_{2i} folgt daraus für das einfach sinusförmige Oberflächenmodell mit der Anzahl n_i der Poren mit interner Fläche:

$$\Delta F_{2i} = \gamma_1 n_i \Delta l_{igl} = \gamma_1 n_i \frac{x_{igl} (\pi - \alpha_{gl} - \theta_y)}{\sin(\alpha_{gl} + \theta_y)} \quad (4.58)$$

Für das erweiterte Oberflächenmodell lautet der analoge Ausdruck:

$$\Delta F_{2i} = \gamma_l \left[n_{i1} \frac{x_{igl1} (\pi - \alpha_{gl1} - \theta_y)}{\sin(\alpha_{gl1} + \theta_y)} + n_{i2} \frac{x_{igl2} (\pi - \alpha_{gl2} - \theta_y)}{\sin(\alpha_{gl2} + \theta_y)} \right] \quad (4.59)$$

Für das einfach sinusförmige Oberflächenmodell folgt der gesamte Oberflächenterm ΔF_2 aus der Addition von Gl. (4.56), (4.57) und (4.58):

$$\Delta F_2 = \Delta F_{2m} + \Delta F_{2i} = \gamma_l \left[a (\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1}) - z_1 + n_i \Delta l_{igl} \right] \quad (4.60)$$

und für das erweiterte Oberflächenmodell durch Addition von Gl. (4.56) und (4.59):

$$\Delta F_2 = \gamma_l \left[a (\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \phi_1}) - z_1 + n_{i1} \Delta l_{igl1} + n_{i2} \Delta l_{igl2} \right] \quad (4.61)$$

Der Gravitationsterm: ΔF_3 beschreibt diejenige Arbeit, die das System gegen das Schwerfeld beim Anstieg bzw. Absinken des Meniskus leistet. Diese Arbeit entspricht der potentiellen Energie der Flüssigkeit der angehobenen oder verdrängten Flüssigkeit. Zur Beschreibung von Mischbenetzungen wird ΔF_3 - wie zuvor ΔF_1 und ΔF_2 - in einen Meniskusanteil und einen Anteil, der den Einfluß der internen Oberfläche berücksichtigt, zerlegt.

Der Meniskusanteil ΔF_{3m} beschreibt die verdrängte bzw. angehobene Flüssigkeit zwischen Flüssigkeitskontur und Referenzzustand ohne Berücksichtigung der Ausbildung der internen Oberfläche. Zur Berechnung dieses Anteils können aus diesem Grund die für die einfache Benetzung hergeleiteten Beziehungen verwendet werden. Die Terme ΔF_{31} und ΔF_{33} weisen für beide Oberflächenmodelle unterschiedliche Ausdrücke auf, so daß sich für ΔF_{3m} ebenfalls zwei getrennte Beziehungen ergeben.

Für die einfache Oberfläche folgt für den Meniskusanteil mit den Gl. (4.15a), (4.26), (4.27), (4.29) und Gl. (4.30) ΔF_{3m} zu:

$$\begin{aligned} \Delta F_{3m} = \Delta \rho g \left[\frac{a^3}{6} [(2 - \cos \phi_1) \sqrt{1 + \cos \phi_1} - \sqrt{2}] \right. \\ \left. - A_{sp}(z_1) l \frac{n_{sp}^2}{2} + A_p(z_1) l \frac{n_p (n_p + 1)}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.62)$$

Für die erweiterte Oberfläche kann der Meniskusanteil analog berechnet werden. Gemäß Gl. (4.28), (4.36) und Gl. (4.38) folgt für ΔF_{3m} an der erweiterten Oberfläche:

$$\Delta F_{3m} = \Delta \rho \, g \left[\frac{a^3}{6} [(2 - \cos \phi_1) \sqrt{1 + \cos \phi_1} - \sqrt{2}] - A_{sp}(z_1) l \frac{n_{sp}^2}{2} + l \left(A_{p1}(z_1) \frac{n_{p1}(n_{p1}+1)}{2} + A_{p2}(z_1) n_{p2}^2 \right) \right] \quad (4.63)$$

Der interne Anteil ΔF_{3i} des Gravitationsterms berücksichtigt die durch die Gaseinschlüsse in den Poren verursachte Änderung der potentiellen Energie gegenüber dem Zustand der einfachen Benetzung. Zur Berechnung des internen Anteils ΔF_{3i} muß das Volumen V_{pi} der eingeschlossenen Gasphase bzw. die Projektionsfläche dieses Volumens in der x-z-Ebene bekannt sein; (siehe dazu Abb. 4.16). In den Berechnungen an Einzelporen aus Kapitel 4.3.1 ergeben sich immer dann Minima der freien Energie ΔF_p , wenn die Krümmung der internen Oberfläche nahe Null ist. Zur Berechnung der Fläche A_{pi} wird deshalb die Krümmung der internen Oberfläche vernachlässigt. A_{pi} kann unter dieser Annahme mit Hilfe einer Integration analog zu der Berechnung der Fläche $A_p(z_1)$ nach Gl. (4.26) bestimmt werden. Für das einfach sinusförmige Oberflächenmodell ergibt sich A_{pi} zu:

$$A_{pi} = 2 \left(x_{igl} z_{igl} - \int_0^{x_{igl}} \hat{z} \, dx \right) \quad (4.64)$$

Die Koordinaten x_{igl} und z_{igl} sind die für eine einzelne Pore des einfach sinusförmigen Oberflächenmodells ermittelten Gleichgewichtswerte.

Zur Bestimmung des internen Anteils ΔF_{3i} sind wiederum die Volumina der einzelnen Poren mit ihren jeweiligen Schwerpunktshöhen h_{pi} zu multiplizieren und anschließend alle Einzelbeiträge aufzusummieren. Die Schwerpunktshöhen der eingeschlossenen Gasvolumina der einfachen Oberfläche sind wiederum ganzzahlige Vielfache der Periodenlänge l .

Die Gesamtzahl n_g ist die Anzahl aller Poren im Bereich der Festkörperoberfläche zwischen $-a \leq x \leq 0$. Nach Gl. (4.4) ist $-a$ der kleinst mögliche

Wert der x-Koordinate der DPK-Linie. Er entspricht einem makroskopischen Randwinkelwert von 180° . Die Zahl n_{pi+} bezeichnet alle Poren mit Gaseinschluß in diesem Bereich. Es folgt demnach: $n_{pi+} = 0$ für $x_1 = -a$ und $n_{pi+} = n_g$ für $x_1 = 0$.

Die Zahl n_{pi-} bezeichnet die Anzahl der Poren mit Lufteinschluß unterhalb des äußeren Flüssigkeitsmeniskus mit positiver Schwerpunkthöhe, d.h. mit positiven x-Koordinaten.

Im internen Anteil ΔF_{3i} des Gravitationsterms wird die potentielle Energie, der durch die Lufteinschlüsse in den Poren verdrängten Flüssigkeitsmenge im Bereich der Festkörperoberfläche von $-a \leq x \leq x_1$ berücksichtigt. Die potentielle Energie der verdrängten Flüssigkeit in den Poren unterhalb des Referenzzustandes, d.h. von $-a \leq x \leq 0$, muß vom System zusätzlich aufgebracht werden. Dieser Anteil weist demnach wie der Meniskusterm ein positives Vorzeichen auf.

Existieren auch Poren mit Gaseinschlüssen oberhalb des Referenzzustandes bei $x = 0$, so muß deren potentielle Energie vom Meniskusanteil subtrahiert werden, da diese in ΔF_{3m} als mit Flüssigkeit vollständig gefüllte Volumina mit aufsummiert werden. Im Fall der Mischbenetzung sind diese aber nicht mit Flüssigkeit, sondern mit der umgebenden Gasphase gefüllt. Der Anteil dieser Poren weist demnach im internen Anteil ein entgegengesetztes Vorzeichen zu dem Anteil der Poren im Bereich $-a \leq x \leq 0$ auf.

Damit folgt für den internen Anteil ΔF_{3i} bei einfacher Oberfläche.

$$\Delta F_{3i} = A_{pi} \Delta \rho g l \left[\left(\sum_1^{n_g} n - \sum_1^{n_g - n_{pi+}} n \right) - \sum_1^{n_{pi-}} n \right] \quad \Leftrightarrow$$

$$\Delta F_{3i} = A_{pi}(z_{igl}) \Delta \rho g \frac{1}{2} \left[2n_g n_{pi+} + n_{pi+}(1 - n_{pi+}) - n_{pi-}(n_{pi-} + 1) \right] \quad (4.65)$$

Für das erweiterte Oberflächenmodell ist zu berücksichtigen, daß zwei verschiedene Poren mit Gaseinschlüssen existieren können. Mit den Gleichgewichtspositionswerten z_{igl1} der großen und z_{igl2} der kleinen Pore folgen demnach für $A_{pi1}(z_{igl1})$ und $A_{pi2}(z_{igl2})$:

$$A_{pi1}(z_{igl1}) = 2 \left(x_{igl1} z_{igl1} - \int_0^{x_{igl1}} \hat{z}_d dx \right) \quad (4.66)$$

$$A_{pi2}(z_{igl2}) = 2 \left[\left(\frac{1}{2} - x_{igl2} \right) z_{igl2} - \int_{\frac{1}{2}}^{x_{igl2}} \hat{z}_d dx \right] \quad (4.67)$$

Analog der Notation für die einfach sinusförmige Oberfläche bezeichnen die Zahlen n_{g1} und n_{g2} die Gesamtzahl der Poren im Bereich von $x = -a$ bis $x = 0$ und die Zahlen n_{pi1+} und n_{pi2+} die Zahl der Poren mit Lufteinschluß in diesem Bereich. Die Anzahl der Poren mit Lufteinschluß oberhalb der z -Achse werden wiederum mit den Zahlen n_{pi1-} und n_{pi2-} bezeichnet. Die Schwerpunkthöhen h_{pi1} der großen Poren und der kleinen Poren h_{pi2} ergeben sich nach Gl. (4.36a), so daß die Aufsummierung der Einzelbeiträge für jede der beiden Porenarten getrennt durchgeführt werden kann. Demgemäß ergibt sich ΔF_{3i} für das erweiterte Oberflächenmodell:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \Delta F_{3i} = \Delta \rho g \frac{1}{2} & \left[A_{pi1} (2n_{g1}n_{pi1+} + n_{pi1+}(1-n_{pi1+}) - n_{pi1-} (n_{pi1-}+1)) \right. \\ & \left. + A_{pi2} (2n_{g2}n_{pi2+} - n_{pi2+}^2 - n_{pi2-} (n_{pi2-}+1)) \right] \quad (4.68) \end{aligned}$$

mit $h_{pi1} = n l$ und $h_{pi2} = (m + \frac{1}{2}) l$; m, n ganzzahlig

Werden die einzelnen Energieterme ΔF_{1m} bis ΔF_{3m} und ΔF_{1i} bis ΔF_{3i} aufsummiert, so kann die gesamte Änderung der freien Energie als Funktion der Schnittpunktkoordinate oder des makroskopischen Randwinkels θ_m für den Fall von Mischbenetzungen an der einfachen und der erweiterten Festkörperoberfläche berechnet werden. Die Auswirkungen auf mögliche stabile Benetzungszustände und deren makroskopische Randwinkel werden im folgenden Kapitel besprochen.

4.3.3 Metastabile Zustände und Energiebarrieren bei Mischbenetzung

Die Änderung der freien Energie ΔF für den Fall einer Mischbenetzung, d.h. einer Benetzung mit Lufteinschlüssen in den Poren des Festkörpers, kann mit Hilfe der in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 gefundenen Gleichungen berechnet werden. Im folgenden werden an Hand von verschiedenen berechneten Beispielen die Konsequenzen für die möglichen stabilen Benetzungszustände aus der Rauigkeit einer Oberfläche in Abhängigkeit des YOUNG'schen Winkels θ_y sowie der Rauigkeitsamplitude z_0 und der Periodenlänge l bzw. des aus z_0 und l nach Gl. (2.3b) errechneten Rauigkeitsfaktors r dargestellt.

In einem ersten Schritt werden die Auswirkungen der Mischbenetzung auf den Gleichgewichtsrandwinkel mit Hilfe des Modells der einfach sinusförmigen Oberfläche diskutiert und die Konsequenzen für das erweiterte Modell dargelegt. Anschließend werden in Kapitel 4.3.3.2 an Hand des erweiterten Modells die Konsequenzen auf die resultierende Randwinkelhysterese aufgezeigt.

4.3.3.1 Der Gleichgewichtsrandwinkel θ_e bei Mischbenetzungen

In Abb. 4.18 ist das Ergebnis einer Berechnung bei Mischbenetzung an der einfach sinusförmigen Oberfläche bei einem YOUNG'schen Winkel $\theta_y = 120^\circ$ dargestellt. Die benetzende Flüssigkeit hat eine Oberflächenspannung von 50 mN/m und die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ ist gleich 1g/cm³. Dargestellt ist der Verlauf von $\Delta F(\theta_m)$ sowohl für die Mischbenetzung als auch für einfache Benetzung. Aus den Werten $z_0 = 50\mu\text{m}$ und $l = 100\mu\text{m}$ ergibt sich ein Wert r ca. 2,3. Daraus folgt, daß bei einfacher Benetzung nach der WENZEL-Gleichung Gl. (2.4) kein Gleichgewichtsrandwinkel θ_e existiert. In Abb. 4.18 ist dieses Verhalten aufgezeigt. Für Mischbenetzung dagegen ist ein absolutes Minimum der freien Energie bei θ_m gleich ca. 159° zu erkennen. Für die Mischbenetzung liegt die Funktion $\Delta F(\theta_m)$ im dargestellten Bereich bis ca. 165° unterhalb des Verlaufes für die einfache Benetzung, d.h. für die gewählten Parameter ist die Mischbenetzung bis zu diesem Randwinkelbereich energetisch günstiger.

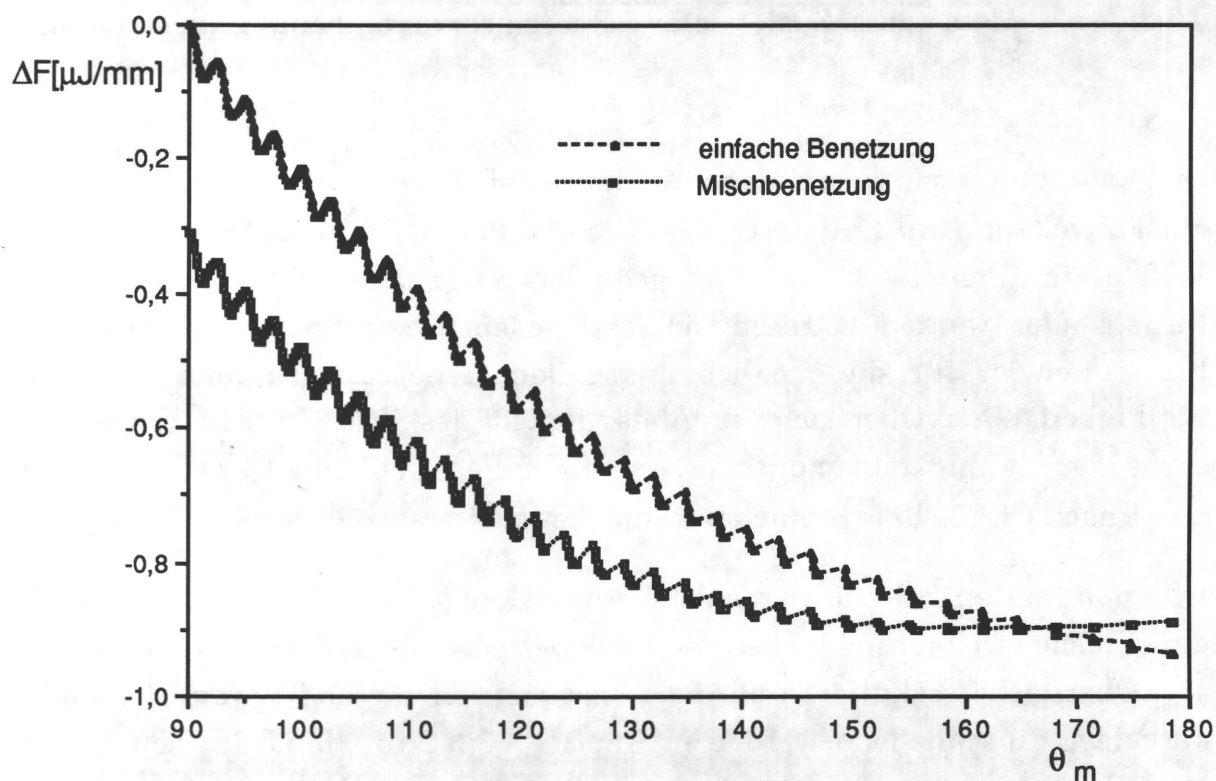


Abb. 4.18: $\Delta F(\theta_m)$ bei Mischbenetzung und einfacher Benetzung
 $\theta_y = 120^\circ$, $l = 100\mu\text{m}$, $z_0 = 50\mu\text{m}$, r ca. 2,3

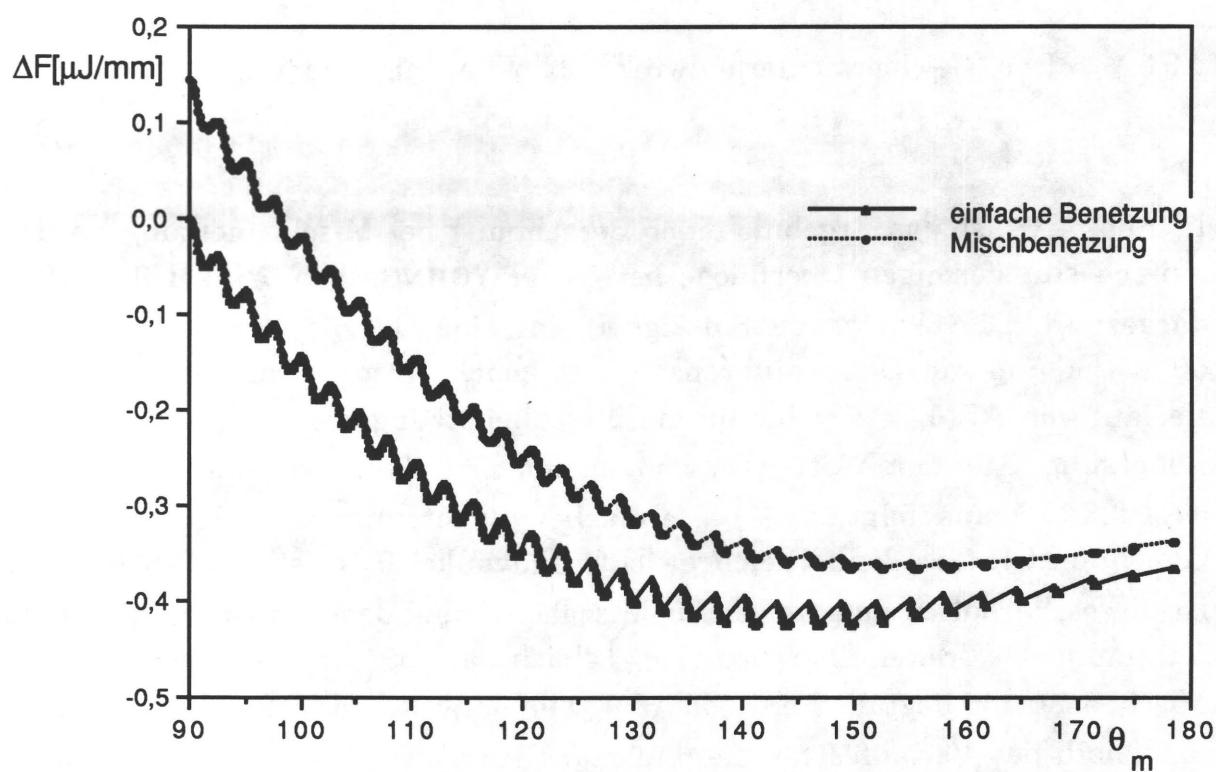


Abb. 4.19: $\Delta F(\theta_m)$ bei Mischbenetzung und einfacher Benetzung,
 $\theta_y = 120^\circ$, $z_0 = 30\mu\text{m}$, $l = 100\mu\text{m}$ und r ca. 1,62

In Abb. 4.19 sind für die gleichen Parameterwerte, mit Ausnahme von z_0 , ebenfalls die $\Delta F(\theta_m)$ -Verläufe für einfache Benetzung und Mischbenetzung vergleichend dargestellt.

Der Rauigkeitsfaktor r beträgt in diesem Fall 1,62, so daß auch für die einfache Benetzung nach Gl. (2.3) ein Gleichgewichtsrandwinkel bei 144° existiert. Der Verlauf von ΔF für die Mischbenetzung ist trotz des gegenüber Abb. 4.18 deutlich verringerten Rauigkeitswertes in seiner Form unverändert. Die energetische Lage dagegen ist verschoben. Der Gleichgewichtswinkel θ_e ist nach Abb. 4.19 nur geringfügig von 159° auf ca. 153° abgefallen. Im Gegensatz zu Abb. 4.18 verläuft bei dieser weniger stark aufgerauhten Oberfläche die Kurve für die einfache Benetzung oberhalb der Kurve für die Mischbenetzung. Beide Konfigurationen weisen in diesem Fall zwar einen Gleichgewichtsrandwinkel θ_e auf, es ist aber für die Flüssigkeit energetisch günstiger, in die Poren des Festkörpers vollständig einzudringen, da der $\Delta F(\theta_m)$ -Verlauf der einfachen Benetzung im dargestellten Winkelbereich unterhalb dem der Mischbenetzung liegt.

Die vergleichsweise schwache Abhängigkeit des $\Delta F(\theta_m)$ -Verlaufes vom jeweiligen Rauigkeitsgrad der Oberfläche bei Mischbenetzung liegt darin begründet, daß bei einer Mischbenetzung der Festkörper - nach den Berechnungen aus Kap. 4.3.1 - nur partiell im Bereich seiner Spitzen benetzt wird. Die einfache Benetzung zeigt, da die Poren vollständig ausgefüllt werden, eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von der äußeren Struktur des benetzten Festkörpers.

Die Lage des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e für Mischbenetzungen kann mit Hilfe der CASSIE-Gleichung Gl. (2.5) berechnet werden. Diese Gleichung wurde von CASSIE /22/ zur Bestimmung des Gleichgewichtsrandwinkels an einer heterogenen Oberfläche vorgeschlagen, die aus zwei unterschiedlichen Festkörperkomponenten besteht. Zur Berechnung von θ_e im Falle von Mischbenetzungen kann der Flächenanteil Q_1 aus Gl. (2.5) mit dem benetzten Festkörperanteil und der Flächenanteil der zweiten Komponente Q_2 mit der internen Oberfläche gleichgesetzt werden. Die interne Oberfläche wird dazu wie ein Festkörper mit dem YOUNG'schen Winkel von 180° behandelt. Q_1 und Q_2 sind definitionsgemäß relative Flächenanteile bezogen auf eine Flächeneinheit der Festkörperoberfläche. Wenn Q_{s1} den benetzten Festkörperanteil bezeichnet und Q_i der Flächenanteil der internen Oberfläche ist,

dann ergibt sich aus Gl. (2.5) für eine Mischbenetzung der Gleichgewichtswinkel θ_e :

$$\cos \theta_e = Q_{sl} \cos \theta_y - Q_i \quad (4.69)$$

Für die hier gewählte Geometrie ergibt sich mit den Größen aus Kap. 4.3.1 für die einfach sinusförmige Oberfläche nach Gl. (4.69):

$$\cos \theta_e = \frac{(s_0 - 2s_{igl}) \cos \theta_y - \Delta l_{igl}}{1} \quad (4.70)$$

Die Bogenlänge s_{igl} und die interne Oberfläche Δl_{igl} sind abhängig von der berechneten Gleichgewichtsposition (x_{gl}, z_{gl}) der Einzelpore. Mit wachsender Rauigkeit wandert, wie in Kap. 4.3.1 dargelegt, die Gleichgewichtsposition aus der Pore heraus und der Gleichgewichtsrandwinkel geht gegen 180° . Mit Gl. (4.69) existiert für Mischbenetzungen eine Beziehung, die der WENZEL-Gleichung für die einfache Benetzung entspricht.

Abb. 4.20 zeigt den Verlauf des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e als Funktion des Faktors r nach Gl. (4.70) an der einfach sinusförmigen Oberfläche für drei verschiedene YOUNG'sche Winkelwerte θ_y gleich 110° , 120° und 135° .

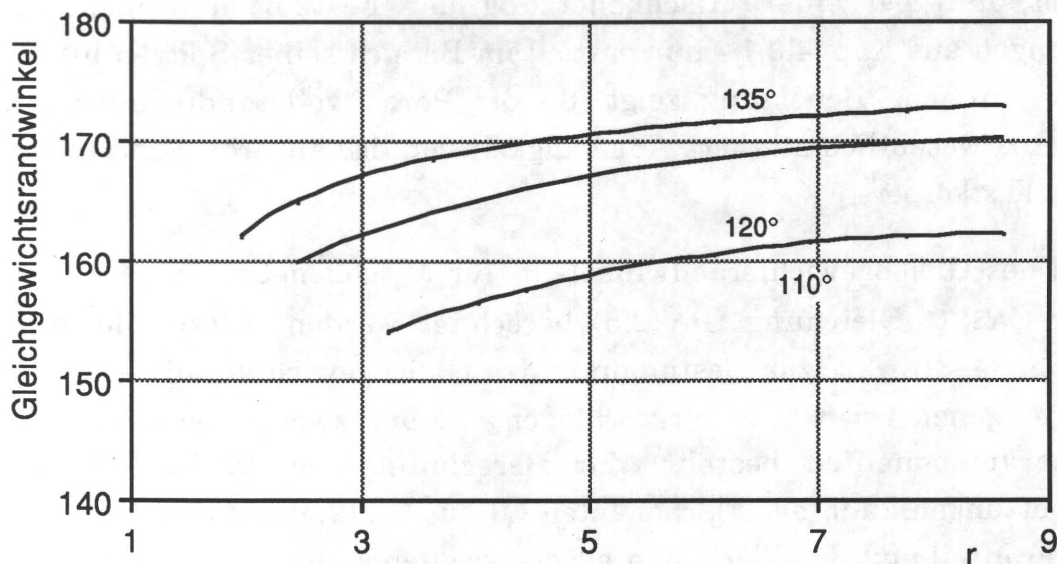


Abb.

4.20: Gleichgewichtsrandwinkel θ_e als Funktion von r für drei verschiedene YOUNG'sche Winkel 110° , 120° , 135°

Alle drei Kurven streben für wachsende Rauigkeit gegen 180° . Umso größer der Winkel θ_y ist, desto schneller steigt θ_e an. Da für die betrachteten sinusförmigen Festkörperoberflächen mit steigendem r auch der maximale

Steigungswinkel der Pore α_{\max} größer wird, ist die geometrische Bedingung für eine ebene interne Flüssigkeitsoberfläche nach Gl. (4.46) für kleinere YOUNGsche Winkel θ_y erst bei höheren r -Werten erfüllt. Gleichzeitig wächst der Gleichgewichtsrandwinkel mit steigendem r umso langsamer an, desto kleiner θ_y ist. Daraus folgt, daß sich für unterschiedliche YOUNGsche Winkel unterschiedliche Bereiche des Rauigkeitsfaktors r ergeben, in denen nach Abb. 4.20 Gleichgewichtsrandwinkel für Mischbenetzungen existieren.

In den Abb. 4.18 und 4.19 sind Beispiele dargestellt, bei denen stabile Zustände sowohl der Mischbenetzung als auch der einfachen Benetzung an der einfach sinusförmigen Oberfläche gleichermaßen möglich sind. An der erweiterten Oberfläche existieren aufgrund der unterschiedlichen Porensorten zwei zusätzliche Benetzungszustände. Diese entstehen dadurch, daß nur eine der Poren vollständig gefüllt ist, während sich in der anderen eine interne Flüssigkeitsoberfläche ausbilden kann. Da die Geometrie beider Porenarten unterschiedlich ist, existieren für beide Porenarten aber auch unterschiedliche energetische Verhältnisse bezüglich der Ausbildung einer stabilen internen Flüssigkeitsoberfläche. Die große Pore ist, bei jeweils gleichen Werten für z_0 und l , nicht nur tiefer, auch ihr maximaler Steigungswinkel α_{\max} ist deutlich größer. Es ist deshalb möglich, daß eine Flüssigkeit lediglich in der großen Pore ein Zwischenminimum ausbildet, während in der kleinen Pore ein stabiler Zustand mit interner Oberfläche nicht möglich ist.

Die folgende Abb. 4.21 zeigt die möglichen Benetzungsarten an der erweiterten Oberfläche für einen YOUNGschen Winkel $\theta_y = 120^\circ$. Die Periodenlänge l ist gleich $100\mu\text{m}$ und z_0 gleich $25\mu\text{m}$, so daß sich ein Rauigkeitsfaktor r von ca. 2,4 errechnet. Für diese Wahl der Parameter sind Zwischenminima in beiden Poren möglich.

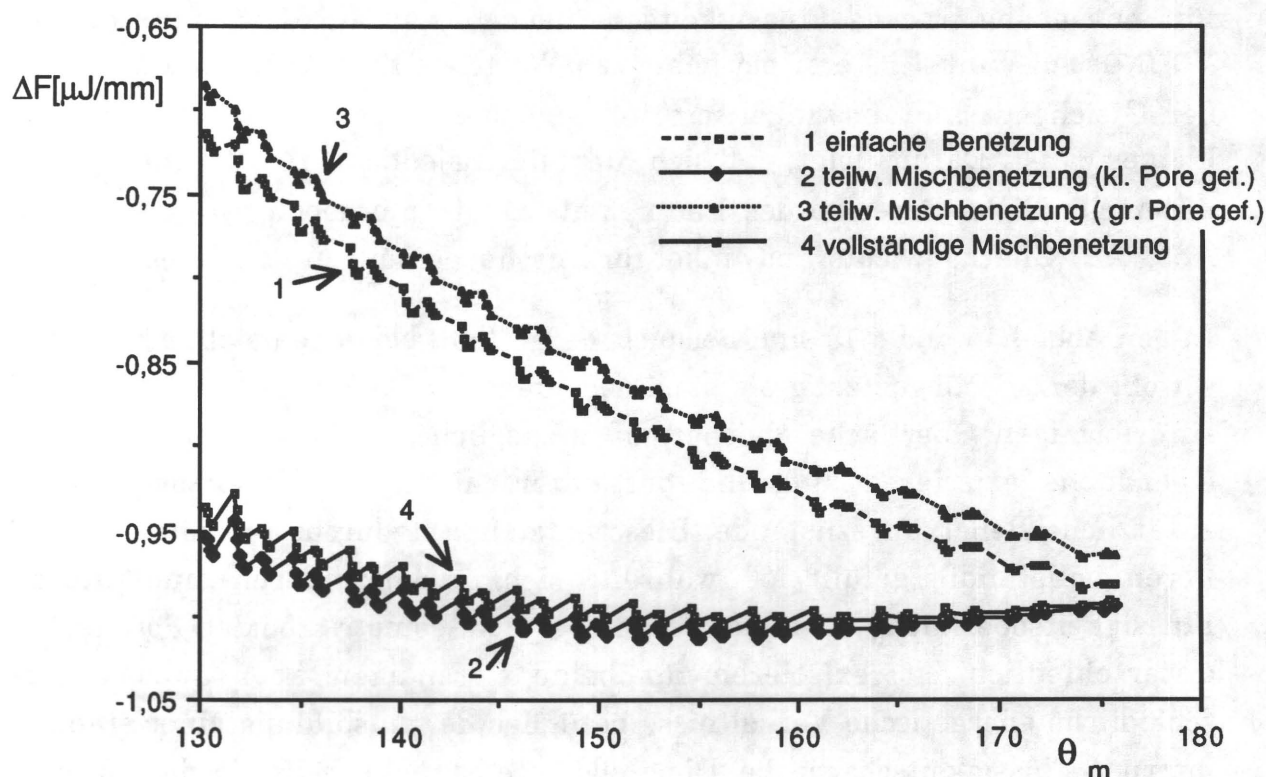


Abb. 4.21: $\Delta F(\theta_m)$ bei drei Arten der Mischbenetzung und einfacher Benetzung an der erweiterten Oberfläche, $\theta_y = 120^\circ$ und r ca. 2,4

Dargestellt sind vier verschiedene Verläufe der freien Energie. In Kurve 1 ist der Fall der einfachen Benetzung gezeigt. Es existiert kein absolutes Minimum also auch kein Gleichgewichtsrandwinkel nach der WENZEL-Gleichung, da das Produkt $r \cos \theta_y$ größer Eins ist. Kurve 2 zeigt den $\Delta F(\theta_m)$ -Verlauf, wenn die kleine Pore gefüllt und die große Pore nicht gefüllt ist. Kurve 3 wurde unter der Annahme berechnet, daß die große Pore gefüllt und die kleine Pore nicht gefüllt ist. In der vierten Kurve ist der Fall mit interner Flüssigkeitsoberfläche in kleiner und großer Pore gezeigt.

Nach Gl. (4.70) ergibt sich für die Kurven 2 und 4 ein Gleichgewichtsrandwinkel von 156° bzw. 159° , der in Abb. 4.21 als absolutes Minimum der beiden Kurven zu finden ist. Diese beiden Kurven verlaufen energetisch unterhalb der einfachen Benetzung in Kurve 1. Der in Kurve 3 dargestellte Fall weist dagegen nach Gl. (4.70) keinen Gleichgewichtsrandwinkel auf. Dieser Benetzungszustand - mit gefüllter großer Pore - ist energetisch noch ungünstiger als der Fall der einfachen Benetzung. Die beiden letztgenannten Benetzungszustände bilden folglich kein absolutes Minimum aus.

Daß der durch Gl. (4.70) berechnete Wert des Gleichgewichtsrandwinkels nicht exakt mit dem aus der graphischen Darstellung ablesbarem θ_m -Wert des absoluten Minimums übereinstimmt, ist auf zwei Gründe zurückzuführen. Durch die Wahl der Periodenlänge ergibt sich erstens eine Quantisierung der möglichen Gleichgewichtswinkel. Zweitens kann die geometrische Position der Dreiphasenkontaktlinie, die genau dem aus Gl. (4.70) berechneten Gleichgewichtsrandwinkel entspricht, in einem verbotenen Bereich liegen, der für die Berechnungen ausgeschlossen wird.

In Abb. 4.22 ist der Verlauf des Gleichgewichtsrandwinkels der Mischbenetzungen und der einfachen Benetzung als Funktion des Rauigkeitsfaktors r für $\theta_y = 120^\circ$ nach Gl. (4.70) für das erweiterte Oberflächenmodell dargestellt.

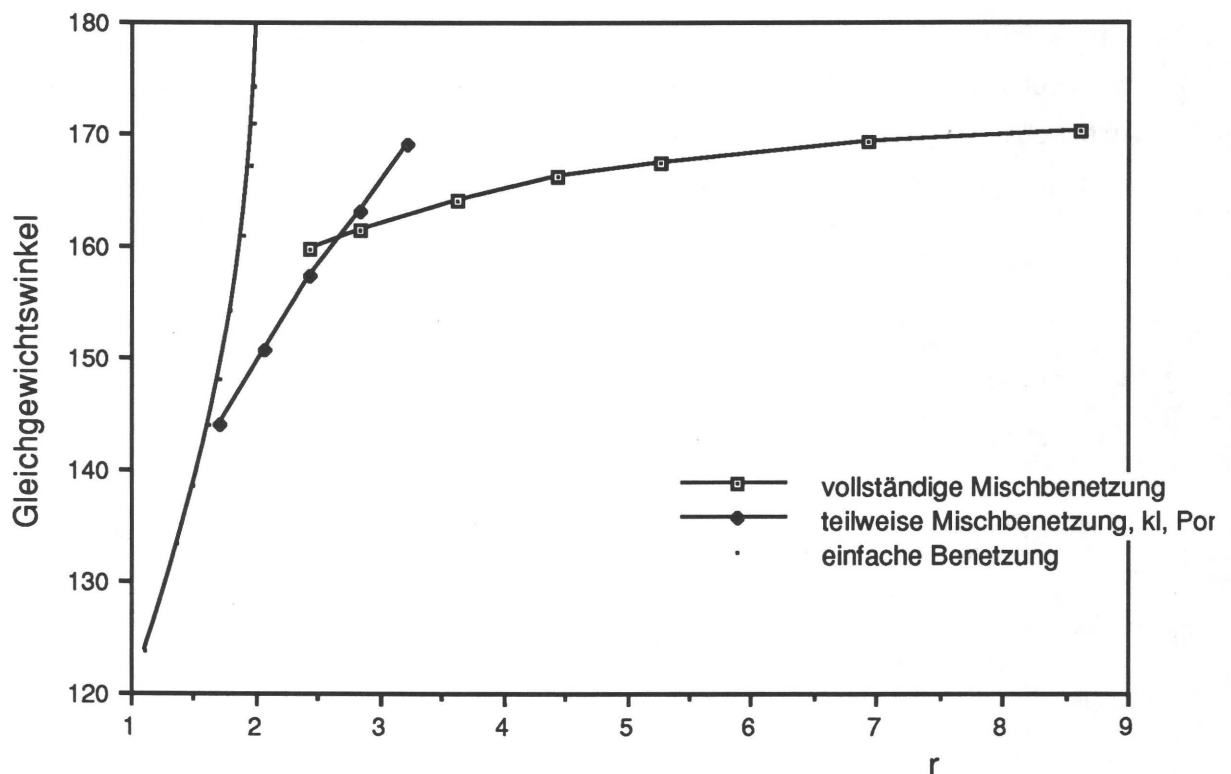


Abb. 4.22: Gleichgewichtsrandwinkel für zwei Arten der Mischbenetzung und der einfachen Benetzung an der erweiterten Oberfläche

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e von r ist für den Fall, daß beide Poren nicht gefüllt sind, am schwächsten ausgeprägt, da die benetzte Festkörperoberfläche mit wachsendem r nur gering ansteigt. Für den Fall, daß nur die große Pore gefüllt ist, existieren keine Gleichgewichtswinkelwerte. Der Fall der gefüllten kleinen Pore liegt zwischen der einfachen Benetzung und der vollständigen Mischbenetzung. Benetzungszustände mit

Gaseinschluß in nur einer der Porenarten werden als teilweise Mischbenetzung bezeichnet.

Die Berechnungen des Gleichgewichtsrandwinkels bei Mischbenetzung lassen erkennen, daß sich mit wachsender Komplexität der benetzten Oberflächenstruktur die Anzahl der verschiedenen Benetzungsarten schnell erhöht. Ist aufgrund des YOUNG'schen Winkels oder der Rauigkeit der Festkörperoberfläche nur einfache Benetzung möglich, so ist der Gleichgewichtsrandwinkel bzw. die allgemeine Form von $\Delta F(\theta_m)$, eindeutig durch die WENZEL-Gleichung bestimmt. Für Randwinkel $\theta_y > 90^\circ$ existieren an der einfach sinusförmigen Oberfläche bereits zwei verschiedene Benetzungszustände mit unterschiedlichen lokalen und absoluten Minima. Beim Übergang zum erweiterten Oberflächenmodell und Randwinkel $\theta_y > 90^\circ$ entstehen zwei weitere Möglichkeiten der Mischbenetzung, so daß vier unterschiedliche Benetzungszustände möglich sind. Mit jeder weiteren unterschiedlichen Porenart verdoppelt sich die Anzahl n der möglichen unterscheidbaren Benetzungszustände mit abnehmenden Unterschieden in der freien Energie untereinander.

4.3.3.2 Lage und Stabilität der lokalen Minima bei Mischbenetzungen

Bei der Diskussion der einfachen Benetzung ergab sich, daß die Einflüsse der Oberflächenrauhigkeiten auf Form und Lage der lokalen Minima mit Hilfe des erweiterten Modells gut zu beschreiben sind. Aus diesem Grund wird im folgenden an diesem Modell die für Mischbenetzungen aus den lokalen Minima resultierende Randwinkelhysterese besprochen.

Form und Lage der lokalen Minima wird - wie in Kap. 4.2 dargestellt - von drei Hauptfaktoren beeinflußt.

1. Die Steigung der Einhüllenden des $\Delta F(\theta_m)$ -Verlaufes bestimmt die Form der lokalen Minima und damit auch die Höhe der Energiebarrieren.
2. Bei gleichem Rauigkeitsfaktor r ist die absolute Höhe der Rauigkeiten proportional zu der Höhe der Energiebarrieren zwischen den lokalen Minima der freien Energie ΔF .
3. Die verbotenen Bereiche aufgrund der ausschließenden Geometriebedingungen reduzieren die Energiebarrieren zwischen den lokalen Minima der freien Energie ΔF , da sich die Energiebarrieren nicht vollständig ausbilden können.

Der Einfluß der beiden letztgenannten Faktoren, die Rauigkeitsamplitude z_0 und die verbotenen Bereiche, ist für Mischbenetzungen und einfache Benetzung bei identischen Parametern gleich, da beide von der Bildung und Größe der internen Oberfläche unabhängig sind. Die Auswirkungen dieser beiden Faktoren auf die lokalen Minima sind gegensätzlich. Eine Zunahme der Absoluthöhen der Amplitude z_0 bei gegebenem Rauigkeitsfaktor r stabilisiert die Minima. Die Ausdehnung der verbotenen Bereiche nimmt mit wachsender Rauigkeit zu und stört die Ausbildung der lokalen Energie-minima dadurch zunehmend.

Die Form der Einhüllenden von $\Delta F(\theta_m)$ ist dagegen für einfache Benetzung und jede sich bildende Art der Mischbenetzung unterschiedlich. Allgemein gilt, daß mit wachsender Steigung der Einhüllenden die Energiebarrieren kleiner werden, d.h. die Minima destabilisiert werden.

Die Lage der lokalen Minima ist folglich bei Mischbenetzung nicht mit denen der einfachen Benetzung identisch, so daß einfache Benetzung und Mischbenetzung nicht nur im Gleichgewichtsrandwinkel - wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt - differieren, sondern auch die resultierende Randwinkelhysterese jeweils gesondert betrachtet werden muß. Eine Diskussion der möglichen stabilen Randwinkel in Abhängigkeit des YOUNG'schen Randwinkels θ_y und der Rauigkeitsparameter z_0 , l und r wird im folgenden durchgeführt.

In den folgenden Tabellen sind die maximalen und minimalen Randwinkel, für die ein lokales Minimum existiert, und der nach Gl. (4.70) errechnete Gleichgewichtswinkel θ_e an einer Oberfläche mit vorgegebener, einheitlicher Rauigkeit für verschiedene YOUNG'sche Winkel dargestellt. Für das berechnete Beispiel weist die Rauigkeitsamplitude den Wert $z_0 = 25 \mu\text{m}$ und die Periodenlänge den Wert $l = 100 \mu\text{m}$ auf, so daß sich für den Rauigkeitsfaktor r ein Wert von ca. 2,4 ergibt.

Dargestellt sind in Tabelle 5 die Randwinkelwerte bei vollständiger Mischbenetzung für das erweiterte Oberflächenmodell und in Tabelle 6 die Randwinkeldaten für den Fall, daß lediglich die kleine Pore gefüllt ist. In Tabelle 7 sind die Randwinkelwerte der Zustände mit gefüllter großer Pore aufgeführt.

θ_y [°]	$\theta_{\min 1}$ [°]	$\theta_{\max 1}$ [°]	$\theta_{\min 2}$ [°]	$\theta_{\max 2}$ [°]	θ_e [°]
120	56	117	161	180	160
130	62	118	167	180	166
140	68	105	171	180	170
150	74	106	175	180	174
160	94	104	178	180	177

Tabelle 5: Randwinkeldaten bei vorgegebener, einheitlicher Rauigkeit $z_0 = 25 \mu\text{m}$, $l = 100 \mu\text{m}$, r ca. 2,4, $\Delta\rho = 1\text{g/cm}^3$, $\gamma_l = 50 \text{ mN/m}$ für verschiedene YOUNG'sche Randwinkel bei vollständiger Mischbenetzung

θ_y [°]	$\theta_{\min 1}$ [°]	$\theta_{\max 1}$ [°]	$\theta_{\min 2}$ [°]	$\theta_{\max 2}$ [°]	θ_e [°]
110	58	118	142	168	141
120	58	116	157	175	156
130	58	116	-	-	-
140	65	114	-	-	-
150	77	108	-	-	-
160	95	104	-	-	-

Tabelle 6: Randwinkeldaten analog Tabelle 5, jedoch bei teilweiser Mischbenetzung mit gefüllter kleiner Pore, für verschiedene YOUNG'sche Randwinkel

θ_y [°]	$\theta_{\min 1}$ [°]	$\theta_{\max 1}$ [°]	$\theta_{\min 2}$ [°]	$\theta_{\max 2}$ [°]	θ_e [°]
120	62	108	-	-	-
130	66	108	-	-	-
140	68	108	-	-	-
150	68	106	-	-	-
160	95	105	-	-	-

Tabelle 7: Randwinkeldaten analog Tabelle 5, jedoch bei teilweiser Mischbenetzung mit gefüllter großer Pore, für verschiedene YOUNG'sche Randwinkel

Im Gegensatz zur einfachen Benetzung ergeben sich für Mischbenetzungen zum Teil lokale Minima in zwei getrennten Bereichen. In den Tabellen muß deshalb zwischen diesen zwei Bereichen von lokalen Minima unterschieden werden. Im folgenden werden die minimalen und maximalen Winkel der zwei Bereiche mit den Indizes 1 bzw. 2 gekennzeichnet. Eine Zuordnung der beiden Winkelbereiche zu der kleinen bzw. großen Pore ist allerdings nicht möglich.

Entsprechend dem Verlauf der lokalen Minima bei einfacher Benetzung sind auch für Mischbenetzungen charakteristische Unterschiede zwischen Benetzungszuständen mit und ohne Gleichgewichtsrandwinkel festzustellen.

Ist kein Gleichgewichtsrandwinkel θ_e vorhanden, so findet man - wie im Fall der einfachen Benetzung - lediglich einen Bereich von stabilen Randwinkeln um den Wert 90° . Dieser Bereich schrumpft mit wachsendem YOUNG'schen Winkel und ist für die drei Mischbenetzungsarten weitgehend gleich groß.

Ist dagegen ein Gleichgewichtsrandwinkel θ_e vorhanden, so entstehen neben dem schon erwähnten Bereich zusätzliche stabile Zustände oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e . Dieser Bereich tritt besonders für die vollständige Mischbenetzung auf, da der Einfluß des θ_y -Wertes auf diese Benetzungszustände am geringsten ist.

Die Existenz zweier unterschiedlicher Bereiche lokaler Minima hat ihre Begründung in der Tatsache, daß für Mischbenetzungen - im Gegensatz zur einfachen Benetzung - für große Rauigkeitswerte r noch Gleichgewichtsrandwinkel existieren. Wegen dieser hohen Rauigkeitswerte ist der destabilisierende Einfluß der verbotenen Bereiche so groß, daß die lokalen Minima für Randwinkelwerte zwischen den beiden stabilen Bereichen zu stark gestört sind. Oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels entstehen stabile Zustände aufgrund der geänderten Steigung der Einhüllenden des $\Delta F(\theta_m)$ -Verlaufes.

In den Tabellen 8, 9 und 10 wird der Einfluß der Rauigkeit an einer Oberfläche mit konstantem Randwinkel θ_y für verschiedene Rauigkeitsfaktorwerte r aufgezeigt. Dazu wird eine Oberfläche mit YOUNG'schem Winkel $\theta_y = 120^\circ$ in der Rauigkeit variiert. Wie in den obigen Beispielen treten wieder zwei Bereiche lokaler Minima auf. In Tabelle 8 ist der Fall der vollständigen Mischbenetzung gezeigt.

z_0 [μm]	r	$\theta_{\min 1}$ [$^\circ$]	$\theta_{\max 1}$ [$^\circ$]	$\theta_{\min 2}$ [$^\circ$]	$\theta_{\max 2}$ [$^\circ$]	θ_e [$^\circ$]
20	2,05	64	122	157	170	156
25	2,43	56	117	161	176	160
30	2,8	53	117	163	180	162
40	3,63	45	111	165	180	164
50	4,44	39	106	168	180	166
80	6,94	35	102	170	180	169
100	8,7	42	96	169	180	170
200	17,1	42	90	176	180	175

Tabelle 8: Lokale Minima für $\theta_y = 120^\circ$ und verschiedene Rauigkeiten bei vollständiger Mischbenetzung

Die beiden Bereiche lokaler Minima bei vollständiger Mischbenetzung zeigen bei wachsender Rauigkeit r ein unterschiedliches Verhalten.

Der Bereich der lokalen Minima zwischen $\theta_{\min 1}$ und $\theta_{\max 1}$ verschiebt sich mit wachsendem z_0 für alle drei Fälle zu niedrigen Randwinkelwerten. Gleichzeitig variiert die Differenz der beiden Werte wenig. Erst für Rauigkeitswerte $r > 10$ schrumpft dieser Bereich merklich, wobei dieser Effekt in den beiden Fällen der teilweisen Mischbenetzung noch stärker ausgeprägt ist.

Der zweite Bereich der lokalen Minima wird durch den Gleichgewichtsrandwinkel bestimmt. Dieser strebt, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, mit wachsender Rauigkeit gegen 180° . Dadurch wächst im gleichen Maße der Winkel $\theta_{\min 2}$. Die obere Grenze dieses Bereiches, der Winkel $\theta_{\max 2}$, dagegen wächst schnell mit steigender Rauigkeit gegen 180° . Im Falle der teilweisen Mischbenetzung mit interner Oberfläche in der kleinen Pore existiert für den in diesen Beispielen angenommenen YOUNG'schen Winkel $\theta_y = 120^\circ$ kein Gleichgewichtswinkel θ_e , so daß folglich der zweite Bereich der lokalen Minima nicht auftritt.

z_0 [μm]	r	$\theta_{\min 1}$ [°]	$\theta_{\max 1}$ [°]	$\theta_{\min 2}$ [°]	$\theta_{\max 2}$ [°]	θ_e [°]
15	1,69	58	135	148	168	147
20	2,05	56	125	150	170	149
25	2,43	56	117	157	180	156
30	2,83	54	114	167	180	165
40	3,63	48	108	-	-	-
50	4,44	42	106	-	-	-
80	6,94	32	100	-	-	-
100	8,70	45	96	-	-	-
200	17,1	46	91	-	-	-

Tabelle 9: Lokale Minima für $\theta_y = 120^\circ$ und verschiedenen Rauigkeiten bei teilweiser Mischbenetzung mit gefüllter kleiner Pore

z_0 [μm]	r	$\theta_{\min 1}$ [°]	$\theta_{\max 1}$ [°]	$\theta_{\min 2}$ [°]	$\theta_{\max 2}$ [°]	θ_e [°]
22	2,21	62	125	-	-	-
25	2,43	62	119	-	-	-
30	2,81	58	117	-	-	-
40	3,33	44	108	-	-	-
50	4,44	38	106	-	-	-
60	5,27	32	104	-	-	-
80	6,94	34	99	-	-	-
100	8,695	42	95	-	-	-
200	17,1	45	90	-	-	-

Tabelle 10: Lokale Minima für $\theta_y = 120^\circ$ und verschiedenen Rauigkeiten bei teilweiser Mischbenetzung mit gefüllter großer Pore

Allgemein ist die Ausdehnung der lokalen Minima, d.h. die Randwinkelhysterese bei Mischbenetzung weniger stark von der Rauigkeit der Festkörperoberfläche abhängig als bei der einfachen Benetzung. Dies ist - wie bereits erwähnt - auf den gegenüber der einfachen Benetzung reduzierten benetzten Festkörperanteil zurückzuführen. Dieser Effekt ist folglich für die komplette Mischbenetzung am deutlichsten zu erkennen. Dagegen ist die Ausdehnung der lokalen Minima im Bereich $\theta_m = 90^\circ$ für die drei Mischbenetzungsarten ähnlich, da die diesen Bereich beeinflussenden Größen - die verbotenen Bereiche und die Höhe z_0 - von der Ausbildung der internen Oberfläche unabhängig sind.

Der zweite Bereich der lokalen Minima für sehr hohe Randwinkelwerte ist, ebenso wie der Gleichgewichtsrandwinkel θ_e bei hohen Rauigkeitswerten r ein Charakteristikum der Mischbenetzungen. Diese lokalen Minima treten bei sonst gleichen Parametern für die einfache Benetzung nicht auf.

Die resultierende Randwinkelhysterese ist nach den gezeigten Beispielen für die an der erweiterten Oberfläche möglichen Mischbenetzungsarten stark unterschiedlich. Welche Form der Benetzung letztendlich an einer realen Festkörperoberfläche entsteht, ist nur durch einen Vergleich der theoretischen Werte mit experimentellen Randwinkeldaten festzustellen. Trotzdem ist die mögliche Koexistenz unterschiedlicher Zustände der Mischbenetzung wie auch der einfachen Benetzung an einer porösen Festkörperoberfläche eine mögliche Erklärung für die oftmals starke Streuung von experimentell bestimmten Vorrück- und Rückzugswinkeldaten an realen, aufgerauhten Oberflächen.

5. Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit experimentell ermittelten Randwinkeldaten

Im folgenden werden die Ergebnisse aus den in dieser Arbeit vorgestellten Modellrechnungen an Hand von experimentell auf verschiedenen Substraten ermittelten Randwinkeldaten vergleichend diskutiert.

Zur Benetzbarkeit von Festkörpern durch Flüssigkeiten finden sich in der Literatur nicht allzu viele experimentelle Arbeiten, die sich mit den direkten Auswirkungen von Oberflächenrauigkeiten auf die makroskopisch meßbaren Randwinkel beschäftigen. Drei dieser Arbeiten sind die von BARTELL und SHEPARD /29/, /30/ sowie DETTRE und JOHNSON /17/.

In Abb. 5.1 und Abb. 5.2 sind gemessene und berechnete Randwinkeldaten für die Flüssigkeiten Methylzellulose und Äthylenglykol auf Paraffinwachs als Funktion des Faktors r dargestellt /30/.

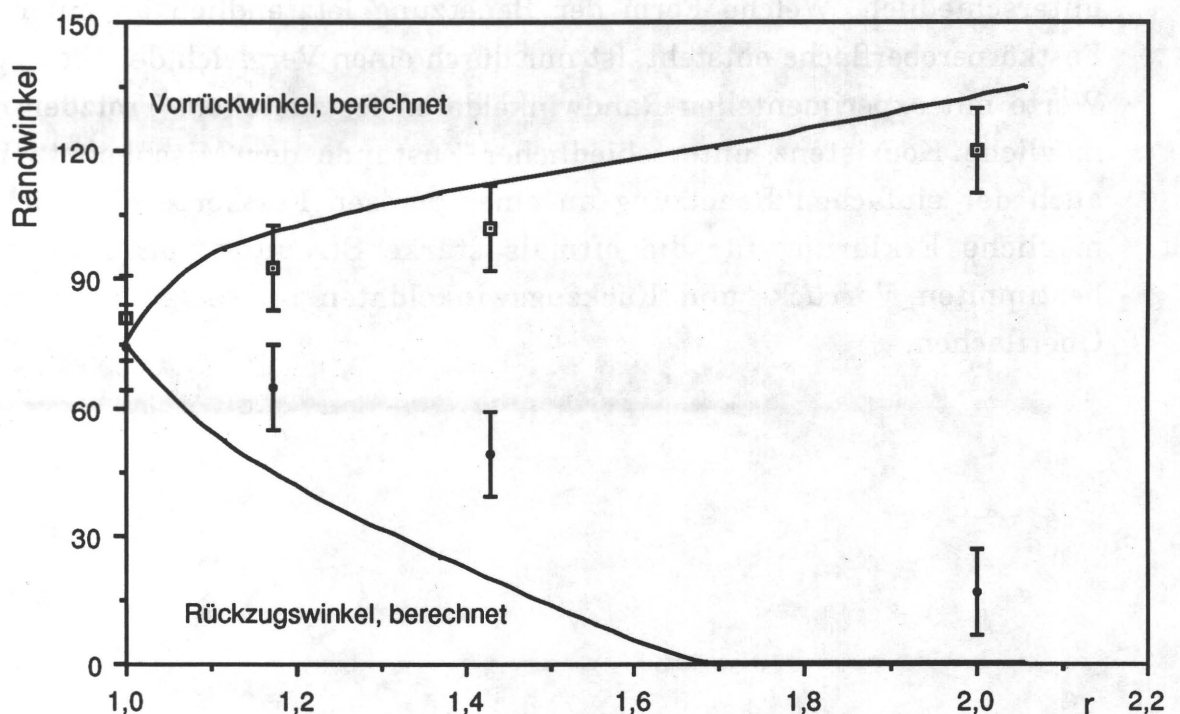


Abb. 5.1: Vorrück- und Rückzugswinkel von Methylzellulose auf Paraffinwachs dargestellt gegen Rauigkeitsfaktor r /30/ im Vergleich mit berechneten Daten

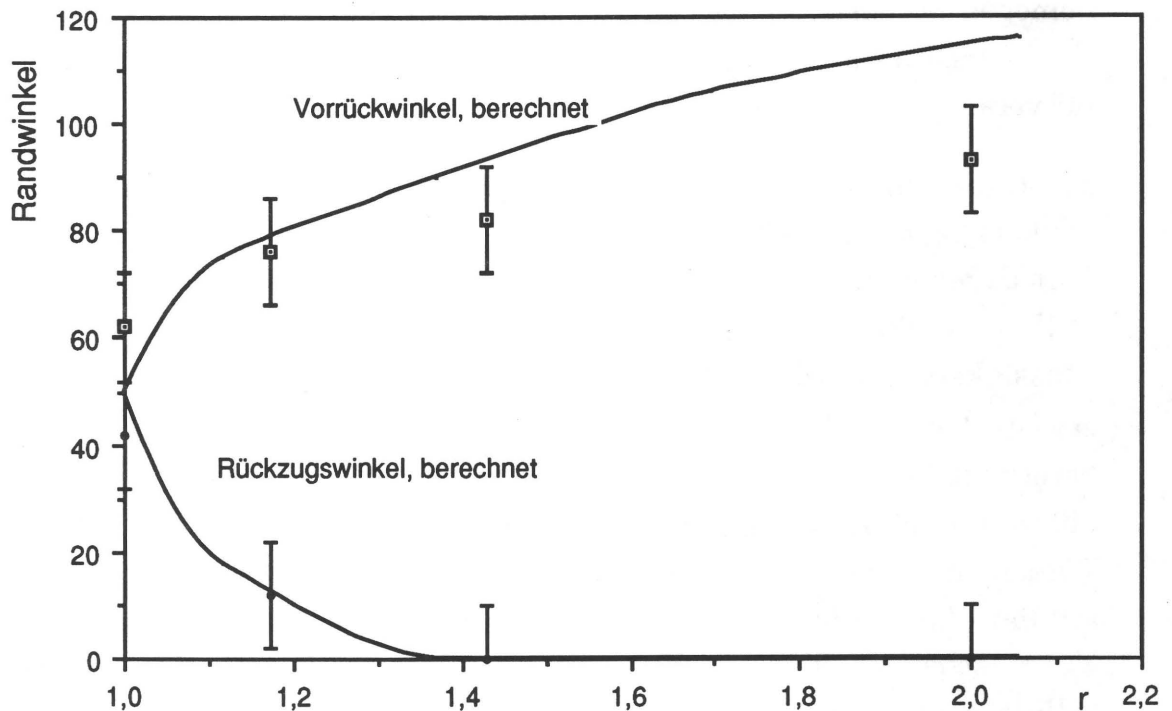


Abb. 5.2: Vorrück- und Rückzugswinkel von Äthylenglykol auf Paraffinwachs dargestellt gegen Rauigkeitsfaktor $r/30$ im Vergleich mit berechneten Daten

Die Randwinkelmessungen wurden mit Hilfe der Methode des aufgesetzten Tropfens durchgeführt. Die Paraffinproben wurden dazu mit Hilfe einer speziellen Probenpräparation definiert aufgeraut. Die mit dieser von den Autoren entwickelten Technik hergestellten Probenoberflächen bestanden aus einem regelmäßigen Muster aus Pyramidenstümpfen mit unterschiedlicher Höhe und unterschiedlichem Abstand. Eine Bestimmung des Rauigkeitsfaktors r ist dadurch aufgrund der strengen geometrischen Anordnung der Oberflächenrauigkeiten möglich.

Die Unterschiede zwischen den experimentell ermittelten Vorrück- und Rückzugswinkelwerten auf den glatten Proben, d.h. bei r gleich 1, sind laut Aussage der Autoren auf verbleibende Verunreinigungen der verwendeten Proben zurückzuführen. Diese Verunreinigungen sind Ursache von Inhomogenitäten der Festkörperoberfläche, die - wie schon in Kap. 2 erwähnt - ebenfalls Ursache für Randwinkelhysterese sein können.

Nur in wenigen Sonderfällen können Substrate so vollständig glatt und chemisch homogen präpariert werden, daß keinerlei Randwinkelhysterese zu beobachten ist. In der Literatur /31/, /32/ sind dazu einige Techniken zur Probenpräparation für verschiedene Materialien genannt.

Für beide Flüssigkeiten zeigt sich in Abb. 5.1 und 5.2 ein Anstieg des Vorrückwinkels θ_a mit wachsender Rauigkeit des Substrates. Der Rückzugswinkel θ_r fällt dagegen mit steigendem r steil ab. Der Abfall von θ_r ist dabei in beiden Fällen stärker ausgeprägt als der Anstieg des Winkels θ_a . Für beide Flüssigkeiten wurden die Randwinkelwerte für θ_{\max} und θ_{\min} mit Hilfe des erweiterten Modells bei einfacher Benetzung für die entsprechenden Werte von r berechnet. Für die Berechnungen mußten bei beiden Substraten aufgrund der differierenden Randwinkelwerte im glatten Zustand ein Wert des YOUNG'schen Winkels näherungsweise angenommen werden. Für den Fall des Äthylenglykols auf Paraffin wurde für die Berechnungen der Randwinkelhysterese ein Wert des YOUNG'schen Winkels $\theta_y = 75^\circ$ zugrunde gelegt. Im Fall der Flüssigkeit Methylzellulose auf Paraffin wurde mit einem YOUNG'schen Winkel von $\theta_y = 50^\circ$ gerechnet. Die Stoffwerte für die Oberflächenspannung γ_l der beiden Flüssigkeiten wurden aus Standardtabellen entnommen /32/. Als Werte der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ wurden unter Vernachlässigung der Dichte der umgebenden Gasphase die jeweilige Dichte der beiden Flüssigkeiten aus /32/ eingesetzt.

In beiden Abbildungen 5.1 und 5.2 ist zu erkennen, daß die berechneten Werte θ_{\max} - angegeben als berechneter Vorrückwinkel - oberhalb der Werte des experimentell bestimmten Vorrückwinkels und die berechneten Winkel θ_{\min} - angegeben als berechneter Rückzugswinkel - dagegen unterhalb der experimentellen Rückzugswinkel θ_r liegen. Diese systematische Abweichung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten hat ihre Ursache darin, daß die theoretisch ermittelten Werte θ_{\min} und θ_{\max} nach ihrer Definition die Werte sind, für die die Energiebarrieren zwischen den lokalen Minima gegen Null gehen. In einem realen System aber sind auch bei großer experimenteller Sorgfalt immer Störungen in Form von Schwingungsenergie der Flüssigkeitsoberfläche vorhanden, so daß die Energiebarrieren bis zu einer gewissen Höhe durch diese "Restenergie" überschritten werden können. Die Konsequenz aus diesen Störungen eines realen Systems ist, daß die Zustände um θ_{\min} und θ_{\max} instabil sind. Experimentell meßbar werden somit nur Zustände, für die die Energiebarrieren so groß sind, daß sie durch die Störungen des Systems nicht mehr überschritten werden können. Diese Zustände sind auch in einem realen

System stabil und damit einer experimentellen Bestimmung zugänglich. Aus diesem Grund ist der experimentell bestimmte Vorrückwinkel θ_a immer kleiner als der errechnete Randwinkel θ_{\max} bzw. der experimentell bestimmte Rückzugswinkel θ_r größer als der errechnete Winkel θ_{\min} .

Eine weitere mögliche Ursache der oben beschriebenen systematischen Abweichung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten ist, daß bei dem zur Berechnung verwendeten Modell wegen seines zweidimensionalen Charakters lediglich eine Benetzungsrichtung angenommen wird. An einer realen Festkörperoberfläche ohne Textur, d.h. ohne Vorzugsrichtung und somit stochastisch verteilten Rauigkeiten, sind aber alle Benetzungsrichtungen zugelassen. Aufgrund dieser Diskrepanz zwischen Modell und Realität ist zu erwarten, daß die vorhandenen Energiebarrieren zwischen zwei stabilen Benetzungszuständen an realen Oberflächen tendenziell niedriger sind als die resultierenden Energiebarrieren der Modellrechnungen.

Trotz dieser Einschränkungen werden in Abb. 5.1 und 5.2 die Abhängigkeiten der Vorrück- und Rückzugswinkel durch die theoretischen Werte gut wiedergegeben. Die deutlich stärkere Abhängigkeit des Rückzugswinkels von der Rauigkeit ist ebenfalls gut zu erkennen.

In Abb. 5.3 sind experimentell ermittelte Vorrück- und Rückzugswinkelwerte /31/ von Wasser auf den Paraffinsubstraten dargestellt. Mit eingezeichnet sind die theoretischen Werte, die unter Annahme eines YOUNG'schen Winkels $\theta_y = 110^\circ$ für den Fall der einfachen Benetzung errechnet wurden.

Die Übereinstimmung für die experimentell ermittelten und berechneten Werte des Vorrückwinkels ist auch in diesem Fall gut. Dagegen ergibt sich mit wachsenden Rauigkeitswerten für den Rückzugswinkel eine deutliche Abweichung. Der experimentell gewonnene Rückzugswinkel fällt in dem untersuchten Bereich zunächst nur unmerklich ab und steigt anschließend wieder leicht an. Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die einfache Benetzung sagen dagegen voraus, daß mit wachsender Rauigkeit auch für YOUNG'sche Winkel größer 90° der Winkel θ_{\min} und damit auch der Rückzugswinkel θ_r mit steigenden Rauigkeitswerten monoton kleiner wird.

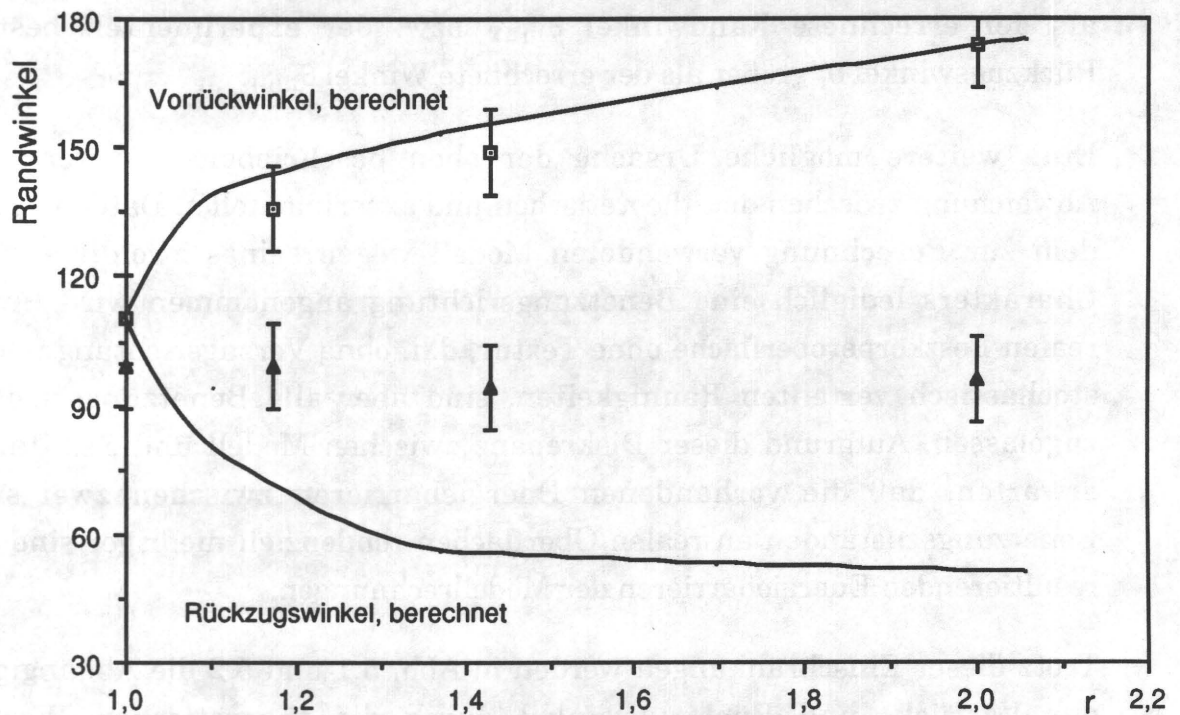


Abb. 5.3.: Experimentell ermittelte und berechnete Vorrück- und Rückzugswinkel θ_a und θ_r von Wasser auf Paraffin dargestellt gegen den Rauigkeitsfaktor $r/30$

Diese Diskrepanz zwischen den unter der Annahme der einfachen Benetzung berechneten und den experimentellen Randwinkelwerten läßt sich dadurch erklären, daß die Annahme der einfachen Benetzung, d.h. das vollständige Eindringen der Flüssigkeit in alle Vertiefungen und Poren der Festkörperoberfläche, für Wasser auf Paraffin nicht gewährleistet ist.

Zur Begründung dieser Aussage werden im folgenden an weiteren Beispielen experimentell bestimmte Randwinkeldaten an realen, rauen Oberflächen mit hohen θ_y -Werten gezeigt.

DETTRE und JOHNSON /17/ führten Messungen an Teflonsubstraten unterschiedlicher Rauigkeit durch. Dazu wurden auf Glasobjektträger Teflondispersionen aufgesprüht und anschließend durch Verdunstung der flüssigen Anteile der Dispersionen getrocknet. Die Rauigkeit dieser Substrate wurde anschließend schrittweise durch wiederholte Wärmebehandlung der Proben reproduzierbar reduziert. Eine quantitative Bestimmung des Rauigkeitsgrades r war allerdings nicht möglich. Als qualitatives, aber reproduzierbares Maß der Rauigkeiten

ihrer Proben verwendeten DETTRE und JOHNSON deshalb die Anzahl der durchgeführten Wärmebehandlungen.

Die Autoren stellten dabei einen typischen Übergang der gemessenen Randwinkelhysterese bei Überschreiten eines bestimmten Rauigkeitsgrades fest, der sich durch einen steilen Abfall und erneuten Anstieg des Rückzugswinkels bemerkbar machte.

Abb. 5.4 zeigt diese ebenfalls mit Hilfe von aufgesetzten Tropfen auf ebenen Substraten ermittelten Vorrück- und Rückzugswinkel an den Teflonsubstraten als Funktion der Anzahl der durchgeführten Wärmebehandlungen /17/.

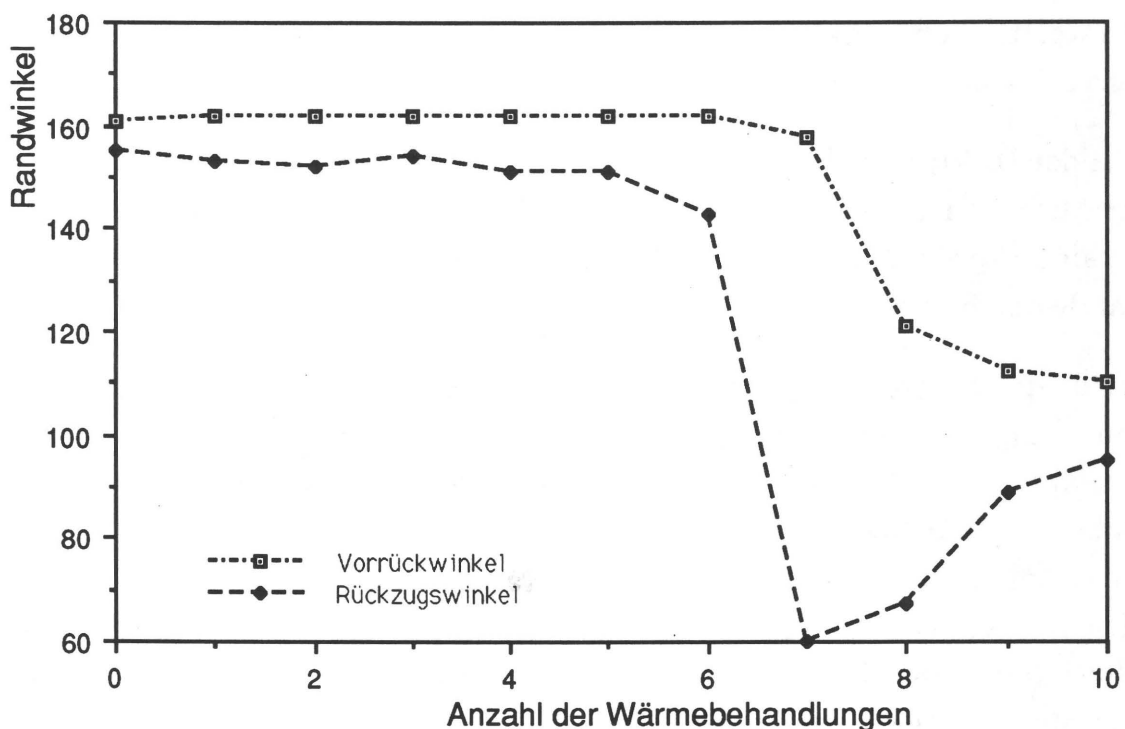


Abb. 5.4 : Vorrück- und Rückzugswinkel von Wasser auf unterschiedlich rauhen Teflonsubstraten /17/

Aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Modellrechnungen für YOUNG'sche Randwinkel größer 90° ergibt sich eine Möglichkeit der Interpretation der oben dargestellten Randwinkeldaten von schlecht benetzenden Flüssigkeiten auf stark aufgerauhten Substraten. Diese wird im folgenden aufgezeigt.

Die Randwinkeldaten von DETTRE und JOHNSON wurden - wie erwähnt - mit Hilfe von Randwinkelmessungen am ruhenden Tropfen bestimmt. Bei diesen

Messungen wurde mit Hilfe einer Spritze der Tropfen von oben auf die Festkörperoberfläche aufgesetzt. Durch anschließende Flüssigkeitszugabe oder Flüssigkeitsentnahme am Tropfen von oben durch eine Kanüle konnte die Vorrück- oder Rückzugsbewegung der Dreiphasenkontaktlinie hervorgerufen werden.

Bei Randwinkelmessungen innerhalb einer Diplomarbeit am EDUARD-ZINTL-Institut der TH Darmstadt /33/ mit einer identischen Meßmethode zeigte sich auf allen Substraten, daß der Randwinkel, der sich spontan nach dem Aufsetzen des Tropfens ohne weitere Flüssigkeitszugabe einstellte, nur um wenige Grad niedriger war als der später gemessene Vorrückwinkel. Das bedeutet, daß der Randwinkelwert, der sich spontan nach Aufsetzen des Tropfens mit der Spritze einstellt, sehr nahe beim anschließend experimentell bestimmten Vorrückwinkelwert liegt.

Aus der Diskussion der Lage der lokalen Minima in Kap. 4.3.3.2 ergab sich eine für Mischbenetzung charakteristische Lücke, die zwei Bereiche von möglichen lokalen Minima trennt, welche ihrerseits zu stabilen makroskopischen Randwinkeln führen.

Wird ein Tropfen aufgesetzt und kommt es zur Ausbildung einer Mischbenetzung, so kann der Tropfen scheinbar bei einer anschließenden Flüssigkeitsentnahme zur Messung des Rückzugswinkels die Lücke, innerhalb der keine stabilen Randwinkel existieren, nicht mehr überwinden. Die Folge ist, daß der maximal bzw. minimal meßbare Randwinkel an Tropfen, die eine Mischbenetzung ausbilden, durch den Bereich der lokalen Minima oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e bestimmt wird, der sich für den existierenden Mischbenetzungszustand ergibt.

Werden nun Tropfen einer Flüssigkeit auf chemisch gleichen Substraten unterschiedlicher Rauigkeit vermessen, so ist die resultierende Randwinkelhysterese entscheidend davon abhängig, ob die Flüssigkeit in die Vertiefungen und Poren eindringt, oder ob es dort zu Lufteinschlüssen kommt. Dieser sich im mikroskopischen Bereich abspielende Übergang von einfacher Benetzung zur Mischbenetzung äußert sich makroskopisch im steilen Anstieg des Rückzugswinkels auf Werte, die fast so groß wie der Vorrückwinkel sind. Es entsteht die für Mischbenetzungen charakteristische kleine Randwinkelhysterese.

Tabelle 11 zeigt weitere Randwinkeldaten von drei Flüssigkeiten auf zwei verschiedenen Substraten bei glatter und aufgerauhter Oberfläche /17/. Die dargestellten Beispiele zeigen die Unterschiede zwischen der einfachen Benetzung und der Mischbenetzung.

Probebeschreibung		Wasser		Diiodmethan		Hexadecan	
Substrat		$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$	$\theta_a [^\circ]$	$\theta_r [^\circ]$
TFE-Telomer	glatt	111	95	87	75	52	40
	rauh	159	157	143	139	85	0
Paraffin	glatt	110	103	51	46	22	0
	rauh	158	153	60	0	0	0

Tab. 11: Vorrück- und Rückzugswinkel dreier Flüssigkeiten auf zwei verschiedenen Substraten unterschiedlicher Rauigkeit /17/

Betrachtet man die Randwinkelwerte von Wasser auf den beiden in Tabelle 11 aufgeführten Festkörpern, so zeigt sich auf beiden Substraten ein sehr ähnliches Verhalten. Vorrück- und Rückzugswinkel sind an der rauhen Oberfläche gegenüber der glatten Oberfläche in gleichem Maße angestiegen bzw. abgefallen. Die Randwinkel an den glatten Substraten belegen den großen Randwinkel θ_y , den beide Substrate mit Wasser ausbilden. Durch diesen hohen Wert des YOUNG'schen Winkels kommt es offensichtlich bei rauher Oberfläche zur Ausbildung von Mischbenetzungszuständen mit der charakteristischen kleinen Randwinkelhysterese.

Zum Vergleich dagegen zeigt die Materialkombination Diiodmethan auf Paraffin das typische Verhalten der Randwinkel bei einfacher Benetzung. Der Vorrückwinkel steigt in diesem Fall durch die Aufrauung der Oberfläche leicht an, während der Rückzugswinkel auf Null abgefallen ist, d.h. die Randwinkelhysterese nimmt durch die Aufrauung zu.

Die Randwinkelwerte der Flüssigkeit Diiodmethan auf den rauhen TFE-Telomer-Substraten zeigen ebenfalls nur eine geringe Randwinkelhysterese, obwohl die Randwinkelwerte auf den glatten TFE-Substraten auf einen YOUNG'schen Winkel kleiner 90° weisen. Diese Werte sind so zu deuten, daß es für diese

Stoffpaarung trotz eines YOUNG'schen Winkels kleiner 90° zur Ausbildung einer Mischbenetzung kommt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen ergaben dagegen nur stabile Mischbenetzungen für Werte $\theta_y > 90^\circ$. Um diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären, betrachte man die Bedingung zur Ausbildung von Mischbenetzung aus Gl. (4.46) (s. S. 65).

Danach ergibt sich eine ungekrümmte interne Grenzfläche flüssig-gasförmig innerhalb einer Pore dann, wenn die Summe aus dem maximalen Steigungswinkel der Festkörperoberfläche α_{\max} und dem YOUNG'schen Winkel $\theta_y = 180^\circ$ ist. Für die hier berechneten Modelloberflächen beträgt der größtmögliche Steigungswinkel 90° . Beliebige, reale, rauhe Festkörperoberflächen können aber durchaus Vertiefungen und Poren mit Flankenwinkeln größer 90° aufweisen, so daß an diesen Oberflächen Mischbenetzungen auch für YOUNG'sche Winkel kleiner 90° möglich sind. Dieser Fall ist offenbar für das rauhe TFE-Substrat im Kontakt mit Diiodmethan erfüllt.

Für Hexadecan auf dem gleichen Substrat kommt es wegen des etwas kleineren Randwinkels θ_y , den diese Flüssigkeit mit dem TFE-Substrat ausbildet, im glatten wie im aufgerauhten Zustand zu einfacher Benetzung. Auf Paraffin kommt es auf den rauhen Substraten zu spontanem Spreiten, da der YOUNG'sche Winkel für Hexadecan auf Paraffin nahe bei 0° liegt.

Bei den Berechnungen der Mischbenetzungszustände ergab sich als eine charakteristische Eigenschaft der Mischbenetzungen, daß die resultierenden Randwinkelwerte gegenüber Variationen der Rauigkeit der benetzten Oberflächen deutlich unempfindlicher sind als die Randwinkel im Falle der einfachen Benetzung.

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, werden im folgenden Randwinkelmessungen von schlecht benetzenden Flüssigkeiten auf sehr unterschiedlich rauhen Substraten betrachtet. Als Testflüssigkeiten wurden dabei destilliertes Wasser und das flüssige Metall Quecksilber eingesetzt. Aufgrund der im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten extrem hohen Oberflächenspannung des Quecksilbers und des daraus resultierenden hohen YOUNG'schen Winkels ist die Ausbildung von Mischbenetzungen für diese Flüssigkeit zu erwarten. Die gewonnenen experimentellen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Proben	Probenbeschreibung	Hg		Wasser	
Nr.		θ_a [°]	θ_r [°]	θ_a [°]	θ_r [°]
1	Aluminium, walzblank	152	148	65	13
2	Aluminium, walzblank & Ken React	155	150	113	25
3	Aluminium, mechanisch aufgerauht	160	155	0	0
4	Aluminium, mechanisch aufgerauht & Ken React	166	160	68	0
5	Aluminium, elektrochemisch aufgerauht und anodisiert	165	160	0	0
6	Aluminium, elektrochemisch aufgerauht und anodisiert & Ken React	170	167	91	0

Tab. 12: Vorrück- und Rückzugswinkel von Wasser auf sechs verschiedenen Substraten /34/

Dargestellt sind die Ergebnisse von Randwinkelmessungen an Quecksilber ($\gamma_l = 435 \text{ mN/m}$) und zum Vergleich die Randwinkel von destilliertem Wasser ($\gamma_l = 72,8 \text{ mN/m}$) auf sechs verschiedenen Substraten mit stark unterschiedlicher Rauigkeit. Die Meßwerte wurden mit der oben beschriebenen Randwinkelmeßmethode am ruhenden Tropfen /34/ bestimmt. Die aufgeführten Meßwerte sind gemittelte Werte, die aus einer Anzahl von mehreren Messungen gewonnen wurden. Die Messungen an Quecksilber erweisen sich als experimentell problematisch, da die Quecksilbertropfen eine hohe Beweglichkeit auf allen untersuchten Proben zeigen.

Die sechs untersuchten Substrate lassen sich in drei Klassen unterschiedlicher Rauigkeit unterteilen. Die Probenpaare 1 und 2, 3 und 4 sowie 5 und 6 sind dabei in der Rauigkeit jeweils gleichwertig. Die Rauigkeit der untersuchten Substrate nimmt in der angegebenen Reihenfolge der Klassen zu. Die Probenpaare innerhalb der drei Klassen unterscheiden sich dagegen lediglich bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche.

Das Substrat Nr. 1 ist aus einem handelsüblichen Aluminiumband entnommen. Die Oberfläche dieser Probe besteht nicht aus reinem Aluminium, sondern trägt eine dünne Oxidschicht, die sich an der Umgebungsluft gebildet hat und die Oberfläche passiviert, d.h. eine weitere Oxidation des Aluminiums in der Volumenphase verhindert.

Probe 2 unterscheidet sich von Probe 1 durch eine Behandlung mit einer handelsüblichen Hydrophobierungslösung, Handelsname Ken React (Fa. Voss, Hamburg). Diese Hydrophobierung verändert lediglich die chemische Zusammensetzung und nicht die Rauigkeit der Oberfläche, was zu einer Verschiebung des YOUNG'schen Winkels θ_y zu höheren Werten führt.

Die Proben 3 bis 6 sind verschiedenen Offsetdruckplatten entnommen. Es sind Substrate, die aufgrund von verfahrenstechnischen Anforderungen eine sehr gute Benetzung gegenüber destilliertem Wasser aufweisen müssen. Die Probe 3 trägt eine mechanisch stark aufgerauhte Aluminiumoberfläche, die wie Probe 1 durch die Umgebungsluft anoxidiert ist. In einem weiteren Verfahrensschritt des Herstellers ist diese Probe durch eine hydrophilierende Substanz behandelt. Die Probe 4 unterscheidet sich von Probe 3 durch eine wie bei Probe 2 durchgeführte Hydrophobierung.

Die Proben 5 und 6 weisen Oberflächen auf, die mechanisch und elektrochemisch stark aufgerauht sind und eine poröse Aluminiumoxidschicht tragen. Diese Oxidschicht weist eine typische Schichtdicke von ca. $2\mu\text{m}$ auf. Beide Proben sind wie Probe 3 bzw. 4 vom Hersteller zusätzlich hydrophiliert. Probe 6 ist wie Probe 2 und 4 darüber hinaus mit der o.g. Hydrophobierungslösung Ken React behandelt.

An Hand der in Tabelle 12 dargestellten Randwinkelwerte lassen sich einige charakteristische Aussagen bezüglich der unterschiedlichen Randwinkelhysterese bei einfacher Benetzung und Mischbenetzung auf rauhen Substraten treffen. Zunächst sollen dazu die Randwinkel von Wasser betrachtet werden.

Die gute Benetzungsfähigkeit durch destilliertes Wasser der unbehandelten Proben 3 und 5 zeigt sich in spontanem Spreiten, d.h. Vorrück- und Rückzugswinkel sind gleich Null. Die beiden Fälle zeigen das aus den Berechnungen zur einfachen Benetzung vorausgesagte Verhalten von Flüssigkeiten auf rauhen Festkörpern, die einen niedrigen YOUNG'schen Winkel mit der benetzenden Flüssigkeit ergeben.

Wie groß der Einfluß des YOUNG'schen Winkels bei einfacher Benetzung auf die resultierende Randwinkelhysterese ist, läßt sich durch Vergleich der Wasserrandwinkel von Probe 3 und 4 bzw. 5 und 6 zeigen. Bei beiden Probenpaaren wurde lediglich die chemische Zusammensetzung der zu benetzenden Oberfläche verändert. Der Rückzugswinkel ist für die Proben 4 und 6 weiterhin gleich Null. Der Vorrückwinkel der Proben 4 und 6 ist dagegen gegenüber den Proben 3 und 5 stark angestiegen, so daß sich in beiden Fällen eine große Randwinkelhysterese ergibt. Dieser unterschiedlich große Einfluß des YOUNG'schen Winkels auf den Vorrück- bzw. Rückzugswinkel steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den Berechnungen bei einfacher Benetzung. Ein Vergleich der Wasserrandwinkel an den Proben 1 und 2 bestätigt dieses Verhalten. Der Anstieg der Randwinkelhysterese durch die Hydrophobierung wird hauptsächlich durch den starken Anstieg des Vorrückwinkels verursacht, während der Rückzugswinkel nur wenig anwächst.

Daß eine Erhöhung der Rauigkeit eines Substrates nicht immer gleichbedeutend mit einer Verbesserung der Benetzbarkeit der Oberfläche verbunden ist, läßt sich aus dem Vergleich der Wasserrandwinkel bei Probe 4 und 6 deutlich machen. Beide Proben haben aufgrund der Probenpräparation die gleiche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich aber in ihrer Rauigkeit deutlich. Obwohl die Probe 6 eine durch die Herstellung verursachte, deutlich höhere Rauigkeit aufweist, ist die Randwinkelhysterese durch den erheblich größeren Vorrückwinkel von ca. 90° zu ca. 60° bei Probe 4 wesentlich größer als bei Probe 6. D. h., die Benetzbarkeit der Probe 4 durch Wasser ist besser als die der Probe 6.

Die Quecksilberrandwinkelwerte zeigen - im Gegensatz zu den Randwinkelwerten von destilliertem Wasser - auf allen Substraten hohe Vorrück- und Rückzugswinkel und damit eine sehr kleine Randwinkelhysterese. Dieses Randwinkelverhalten läßt die Vermutung zu, daß das Quecksilber aufgrund seiner sehr hohen Oberflächenspannung mit allen untersuchten Proben, d.h. auch mit den relativ glatten Oberflächen der Proben 1 bzw. 2 jeweils Mischbenetzungszustände ausbildet.

Aus den Berechnungen unter Annahme von Mischbenetzung folgt, daß der Gleichgewichtsrandwinkel θ_e die experimentell meßbare Randwinkelhysterese mitbestimmt. Der Gleichgewichtsrandwinkel θ_e aber zeigt eine nur geringe Abhängigkeit gegenüber dem Aufrauungsgrad der benetzten Festkörper.

Vergleicht man die Quecksilberrandwinkelwerte der Proben 1, 3 und 5 untereinander, so zeigt sich genau jenes Verhalten. Die Ausdehnung der Randwinkelhysterese selbst bleibt fast unverändert, während θ_r und θ_a von 148° auf 160° , bzw. 152° auf 165° ansteigen. Das gleiche gilt für die Werte der Proben 2, 4 und 6, die mit wachsender Rauigkeit eine geringfügige Verschiebung der beiden Randwinkelwerte zu höheren Werten zeigen.

Auch der Einfluß des YOUNG'schen Winkels auf den Gleichgewichtsrandwinkel und damit auf die Randwinkelhysterese bei Mischbenetzung läßt sich durch Vergleich der Probenpaare 1 und 2, 3 und 4 sowie 5 und 6 darstellen.

Wie oben erwähnt, wird durch die Behandlung mit der Hydrophobierungslösung der Randwinkel θ_y erhöht. Dieses Anwachsen von θ_y führt in den drei genannten Vergleichen zu einer gleichmäßigen Erhöhung der gemessenen Vorrück- und Rückzugswinkel. Dabei ist der Anstieg aufgrund der Hydrophobierung, verglichen mit den dargestellten Veränderungen der Wasserrandwinkel, sehr viel kleiner. Auch diese Tatsache stimmt zumindest qualitativ mit den durch die modifizierte CASSIE-Gleichung (Gl. (4.69) bzw. Gl. (4.70)) beschriebenen Einfluß des YOUNG'schen Winkels auf den Gleichgewichtswinkel θ_e und damit wiederum auf die Ausbildung der kleinen Randwinkelhysterese bei Mischbenetzungen überein.

Eine quantitative Berechnung der Randwinkelhysterese von Quecksilber auf Aluminiumoxidsubstraten unterschiedlicher Rauigkeit kann leider nicht vorgenommen werden, da zur Berechnung weder der Parameter θ_y noch der Rauigkeitsfaktor r an den untersuchten Substraten bekannt waren. Die Randwinkelwerte von Quecksilber an der relativ glatten Probe 1 sind zur Festlegung von θ_y nicht verwertbar, da die Differenz der Randwinkelwerte von destilliertem Wasser an dieser Probe eine Hysterese von über 50° aufweisen, so daß auch diese Probe offenbar nicht ausreichend glatt ist.

Ob Quecksilber - wie weiter oben angenommen - auf allen hier untersuchten Substraten tatsächlich Mischbenetzungszustände ausbildet, ist letztendlich nur durch experimentelle Bestimmung von Randwinkeldaten von Quecksilber auf ausreichend glatten Substraten durchzuführen. Da diese nicht vorliegen, steht eine Verifizierung aus.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Vergleich der experimentellen Randwinkelwerte mit den berechneten Werten zeigt, daß die Benetzungsverhäl-

tnisse auf rauhen Oberflächen mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten zweidimensionalen Modells gut zu beschreiben sind. Die experimentellen Daten auf schlecht benetzbaren Festkörpern ergeben, daß die Benetzungsvorgänge bei großen Randwinkeln θ_y und rauhen Oberflächen erst durch die Annahme der Möglichkeit von Mischbenetzung interpretierbar sind.

Weiterhin muß erwähnt werden, daß die in dieser Arbeit verwendete Modellvorstellung des Benetzungsvorganges Einschränkungen unterworfen ist, die die absoluten Größenordnungen der Rauigkeiten eines Festkörpers betreffen. Diese Einschränkungen sind immer dann zu berücksichtigen, wenn die den Modellrechnungen zugrundeliegenden Annahmen verletzt werden. Es existiert eine untere Schranke der Rauigkeitsamplitude eines Festkörpers, unterhalb deren eine Berechnung nach den hier vorgestellten Modellvorstellungen physikalisch nicht mehr sinnvoll ist.

Im folgenden werden zwei Voraussetzungen diskutiert, die diese untere Grenze festlegen.

Eine Annahme bei den durchgeführten Berechnungen war, daß der benetzte Festkörper ideal homogene Benetzungseigenschaften aufweist, d.h. der YOUNG'sche Winkel θ_y ist keine Funktion des Ortes der DPK-Linie. Weist aber ein realer, chemisch absolut reiner Festkörper Rauigkeiten in molekularen Dimensionen auf, so ist allein aufgrund der dem Festkörper eigenen innermolekularen Zusammensetzung die o.g. Annahme nicht mehr erfüllt. Vielmehr weist er in diesen Größenordnungen aufgrund der verschiedenen Elemente, die seine molekulare Struktur enthält, örtlich unterschiedliche Benetzungseigenschaften auf.

Eine zweite Annahme bezieht sich auf die Grenzfläche der benetzenden Flüssigkeit gegenüber der umgebenden Gasphase. Diese Grenzfläche wird für die hier durchgeführten Berechnungen als ideal dünne Trennfläche ohne örtliche Ausdehnung angenommen. Eine reale Flüssigkeitsoberfläche erfüllt diese Voraussetzung nicht streng. Vielmehr weist sie eine Ausdehnung von einigen Moleküllagen auf, deren Ausdehnung sicher in der Größenordnung einiger zehn Angström liegt.

Die zu untersuchenden Rauigkeiten eines Festkörpers müssen demnach deutlich größer als die örtliche Unschärfe der Grenzfläche flüssig-gasförmig sein, um die Annahme der ideal dünnen Flüssigkeitsoberfläche zu erfüllen. Aus

beiden angeführten Argumenten ergibt sich eine untere Grenze der örtlichen Ausdehnung der Oberflächenrauigkeiten von ca. 100 Å bis 1000 Å, oberhalb der das Benetzungsverhalten von Festkörpern mit Hilfe des erarbeiteten Modells beschreibbar ist.

6. Zusammenfassung

Die Benetzbarkeit einer ideal glatten und chemisch homogenen Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit wird durch den YOUNG'schen Winkel θ_y beschrieben, für den sich ein derartiges System bestehend aus benetzender Flüssigkeit und benetztem Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Die Benetzungseigenschaften von realen Oberflächen, die i.a. nicht glatt, sondern mehr oder weniger stark aufgeraut sind, lassen sich dagegen durch den Vorrückwinkel θ_a und den Rückzugswinkel θ_r beschreiben. Die Differenz der beiden Randwinkel wird als Randwinkelhysterese bezeichnet. Der Randwinkel des thermodynamischen Gleichgewichts strebt im Falle $\theta_y < 90^\circ$ mit zunehmender Rauigkeit dem Wert Null zu. Für Werte $\theta_y > 90^\circ$ strebt dieser Gleichgewichtsrandwinkel mit wachsender Rauigkeit dem Wert 180° entgegen.

Zur Bestimmung der Randwinkelhysterese wird an Hand eines zweidimensionalen Modells einer idealisiert rauhen Festkörperoberfläche die freie HELMHOLTZ'sche Energie F von statischen Benetzungszuständen berechnet. Die chemischen Eigenschaften des Festkörpers und der benetzenden Flüssigkeit sowie der Einfluß der äußeren Struktur des Festkörpers werden durch Variation des YOUNG'schen Winkels θ_y und der unabhängigen Geometrie-Parameter Porentiefe z_0 und Rauigkeitsamplitude l beschrieben und diskutiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die möglichen Benetzungszustände unter der Voraussetzung berechnet, daß die Flüssigkeit alle Vertiefungen der Festkörperoberfläche vollständig füllt. Diese Zustände werden unter dem Begriff "einfache Benetzung" zusammengefaßt. Die Berechnungen an einer einfach sinusförmigen Modelloberfläche zeigen, daß sich aufgrund der Rauigkeit eines Festkörpers eine Vielzahl von lokalen Minima der freien Energie ausbilden, die Ursache eines Bereiches von stabilen, makroskopischen Randwinkeln sind.

Die Berechnungen an einem erweiterten Oberflächenmodell mit zwei unterschiedlichen Porenarten zeigen, daß neben dem Grad der Aufrauung auch die Art und Form der Rauigkeiten die Ausbildung der lokalen Minima und damit auch die resultierende Randwinkelhysterese stark beeinflussen. Die

berechnete Randwinkelhysterese wird bei Berücksichtigung verschiedener Arten von Rauigkeiten vergrößert.

Die Ergebnisse der Berechnungen der Randwinkelhysterese ergeben grundsätzliche Unterschiede zwischen Fällen mit YOUNG'schem Winkeln größer oder kleiner 90° . Ist $\theta_y < 90^\circ$, so steigt der Vorrückwinkel vom Wert θ_y ausgehend mit wachsender Rauigkeit monoton an und strebt asymptotisch gegen einen Grenzwert zwischen 90° und 180° . Der Rückzugswinkel θ_r dagegen strebt von θ_y aus schnell gegen Werte von 0° .

Ist der YOUNG'sche Winkel θ_y dagegen größer 90° , so steigt der Vorrückwinkel mit wachsender Rauigkeit gegen 180° , während der Rückzugswinkel sich asymptotisch einem Grenzwert zwischen 0° und 90° annähert.

Bei YOUNG'schen Winkeln größer 90° muß zur Umwandlung eines Flächenstückes des Festkörpers vom Zustand fest-gasförmig in fest-flüssig Energie aufgebracht werden. Das bedeutet, daß die Voraussetzung eines vollständigen Eindringens der Flüssigkeit in alle Vertiefungen in diesen Fällen nicht zwangsläufig erfüllt zu sein braucht. Das Eindringverhalten einer Flüssigkeit wird aus diesem Grund im zweiten Teil der Arbeit an einem Porenmodell untersucht. Dabei zeigt sich, daß es für $\theta_y > 90^\circ$ energetisch stabile Zustände gibt, bei denen es zu stabilen Einschlüssen der umgebenden Gasphase in einer Pore kommen kann. Die Ausbildung solcher Zustände ist dann möglich, wenn der maximale Steigungswinkel der Festkörperoberfläche α_{\max} größer oder gleich der Differenz $(180^\circ - \theta_y)$ ist. Das vollständige Eindringen der Flüssigkeit bleibt unabhängig von der Möglichkeit von Gaseinschlüssen als stabiler alternativer Benetzungszustand bestehen.

Die Modellrechnungen unter Berücksichtigung von Einschlüssen der umgebenden Gasphase in den Poren zeigen eine deutlich veränderte resultierende Randwinkelhysterese gegenüber der einfachen Benetzung. Diese Benetzungszustände werden als "Mischbenetzungen" bezeichnet. An Oberflächen mit unterschiedlichen Arten von Rauigkeiten können verschiedene Arten der Mischbenetzung entstehen, da für jede geometrisch unterscheidbare Porenart die Flüssigkeit entweder eindringt, oder es zu einem Einschluß der umgebenden Gasphase kommt. Die Berechnungen ergeben für Mischbenetzungen zwei getrennte Bereiche von stabilen Randwinkeln. So findet man stabile Randwinkel für Werte um 90° , die weitgehend unabhängig vom Wert θ_y und dem Grad der Aufrauung sind. Ein zweiter Bereich existiert oberhalb des

Gleichgewichtsrandwinkels θ_e . Dieser Gleichgewichtsrandwinkel θ_e kann mit Hilfe einer zuerst für heterogene Oberflächen vorgeschlagenen Gleichung berechnet werden, die für Mischbenetzungen modifiziert wurde. Der Gleichgewichtsrandwinkel θ_e hängt danach davon ab in wie weit die Flüssigkeit in die Poren eindringt. Die Eindringtiefe wiederum hängt von der Größe der in den Poren gebildeten Grenzfläche flüssig-gasförmig, dem benetzten Flächenanteil des Festkörpers und dem YOUNG'schen Winkel θ_y ab. Aufgrund der nur noch partiellen Benetzung des Festkörpers zeigt der Gleichgewichtsrandwinkel θ_e eine im Vergleich zur einfachen Benetzung schwache Abhängigkeit sowohl vom YOUNG'schen Winkel θ_y als auch vom Grad der Aufrauhung der Oberfläche.

Im Vergleich der berechneten mit experimentell ermittelten Randwinkeldaten wird die Aussagefähigkeit der Modellrechnungen überprüft. Es zeigt sich, daß das Randwinkelverhalten von Flüssigkeits-Festkörperkombinationen mit YOUNG'schen Randwinkeln kleiner 90° bereits mit Hilfe der durchgeführten Modellrechnungen zur einfachen Benetzung qualitativ und quantitativ gut beschrieben wird.

Experimentell ermittelte Randwinkeldaten schlecht benetzender Flüssigkeiten auf rauhen Festkörpern, die an ruhenden Tropfen auf ebenen Substraten gemessen wurden, zeigen dagegen ein Verhalten, daß sich nicht durch einfache Benetzung, sondern nur unter Berücksichtigung von Mischbenetzungen erklären läßt.

Bei diesen Flüssigkeits-Festkörperkombinationen bildet sich eine sehr kleine Randwinkelhysterese kleiner 10° bei Randwinkelwerten $\theta_m \geq 150^\circ$. Der gemessene Hysteresebereich verschiebt sich mit steigender Rauigkeit des benetzten Festkörpers und wachsendem YOUNG'schen Winkel θ_y nur wenig zu höheren Randwinkelwerten.

Dieses Verhalten entspricht dem für Mischbenetzungen berechneten Bereich stabiler Zustände oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt darin, daß Tropfen bei der beschriebenen Meßmethode nach dem Aufsetzen auf das Substrat spontan Randwinkelwerte annehmen, die nur wenig kleiner sind als der maximal mögliche Winkel, d.h. der Vorrückwinkel θ_a . Bildet der Tropfen einen Mischbenetzungszustand, so wird bei einer späteren Flüssigkeitsentnahme der untere Grenzwert des Bereiches von stabilen Randwinkeln oberhalb des Gleichgewichtsrandwinkels θ_e der Mischbe-

netzungen als Rückzugswinkel θ_r gemessen. Die ermittelte kleine Randwinkelhysterese zeigt eine schwache Abhängigkeit von der Rauigkeit des Festkörpers und des jeweiligen YOUNG'schen Winkels.

7. Literaturverzeichnis

1. YOUNG, T.; Phil. Trans. Roy. Soc. **84**, 1805
2. DE LAPLACE, P.S.; *Mechanique Celeste*, Beitrag zu Bd. **10**, 1806
3. DUPRÉ, A.; *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Paris, 1869, S. 368
4. SCHWARTZ, A.M.; J. of Colloid and Interface Sc., **38**, 1972
5. DUSSAN, E.B.; DAVIS, S.H.; J. of Fluid Mechanics, **65**, 1974
6. HOCKING, L.M.; J. of Fluid Mechanics, **76**, 1976
7. BASCOM, W.D.; COTTINGTON, R.L.; SINGLETERRY, C.R.; *Adv. in Chemistry Series*, Bd. 43, S. 355, 1963
- 7a. LEGER, L.; *Physicochemical Hydrodynamics*, S. 721, NATO ASI Series, Vol. 174, 1988
8. CAIN, J.B.; FRANCIS, D.W.; VENTER, R.D.; NEUMANN, A.W.; J. of Colloid and Interface Sc., **94**, 1983
9. ADAMSON, A.W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 1982
10. JOHNSON, R.E.; DETTRE, R.H.; *Surface a. Colloid Sc.*, **2**, 1969
11. NEUMANN, A.W.; *Adv. in Colloid a. Interface Sc.*, **4**, 1974
12. ZIMMERMANN, E.; *Dissertation*, GH-Essen, 1985
13. PRINCEN, H.M.; *Surface a. Colloid Sc.*, **2**, 1969
14. WOLF, K.L.; *Physik u. Chemie der Grenzflächen* Bd. 1 und 2, 19
15. HÜBNER, G.; HARS, Chr.; STEIDEL, J; URBAN, H.; JOPPIEN, G.R.; *Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben "Grenzflächenphysik I"*, Inst. f. Druckmaschinen und Druckverfahren, TH Darmstadt, 1988
16. JOHNSON, R.E.; DETTRE, R.H.; *Adv. in Chemistry Series*, Bd. 43, S. 112, 1963

17. DETTRE, R.H.; JOHNSON, R.E.; Adv. in Chemistry Series, Bd. 43, S. 136, 1963
18. JOHNSON, R.E.; DETTRE, R.H.; J. of Physical Chemistry, **68**, 1964
19. DETTRE, R.H.; JOHNSON, R.E.; J. of Physical Chemistry, **69**, 1965
20. WENZEL, R.N.; Industrial a. Engeneering Chemistry **28**, Nr. 8, 1936
21. EICK, J.D.; GOOD, R.J.; NEUMANN, A.W.; J. of Colloid and Interface Sc., **53**, 1975
22. NEUMANN, A.W.; GOOD, R.J.; J. of Colloid and Interface Sc., **38**, 1972
23. CASSIE, A.B.D.; Discussions of Faraday Soc., **3**, Nr. 11, 1948
24. HORSTHEMKE, A.; Diss. Universität Hannover, 1980
25. HAZLETT, R.D.; J. of Colloid and Interface Sc., **137**, 1990
26. BUFF, F.P.; Handbuch der Physik, Bd. 10 "Structures of Liquids", 1960
27. BAYRAMLI, E.; MASON, S.G.; Can. J. Chemistry, **59**, 1981, S. 1962
28. BARTELL, F.E.; SHEPARD, J.W.; J. of Physical Chemistry, **57**, 1953, S. 211
29. BARTELL, F.E.; SHEPARD, J.W.; J. of Physical Chemistry, **57**, 1953, S. 455 und S. 458
30. HERZBERG, W.J. et al.; J. of Colloid and Interface Sc., **33**, 1970
31. RAY, B.R.; BARTELL, F.E.; J. of Colloid Sc., **8**, 1953
32. WEAST, "Handbook of Chemistry and Physics"; 68. Edition
33. HÖHL B., Diplomarbeit; Inst. f. anorg. Chemie und Kernchemie, TH Darmstadt, 1990
34. Abschlußbericht zum FV "Grenzflächenphysik II", 1991, 2. Teil zu veröffentlichen, EZI und IDD

Lebenslauf:

28.9.1961	in Limburg/Lahn geboren Eltern Richard Jung Lydia Jung, geb. Dernbach
1967-1971	Grundschule in Lindenholzhausen bei Limburg
1971-1980	Gymnasium, Limburg
1980-1987	Studium der Physik an der Technischen Hochschule Darmstadt
1987	Abschluß des Studiums am 15.4.87 zum Diplom-Ingenieur der Physik
1987-1988	Wissenschaftlicher Angestellter der Degussa AG in Hanau/Wolfgang
1988-1991	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren der TH Darmstadt
seit 1991	Mitarbeiter der MAN Roland Druckmaschinen AG in Offenbach